NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. E.-H. AMAGAT,

EXAMINATEUR D'ADMISSION A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT,
LAURÉAT DE L'INSTITUT [PRIX LACAZE (PHYSIQUE)],

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ ROYALE DE LONDRES,
MEMBRE HONORAIRE DE LA SOCIÉTÉ ROYALE D'ÉDIMBOURG,
MEMBRE ETRANGER DE LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES DE HARLEM, ETC., ETC.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1902

AVANT-PROPOS.

La partie la plus importante des recherches qui m'ont occupé depuis près de trente ans est relative à ce qu'on pourrait appeler aujourd'hui la *statique des fluides*. Cette question intéresse au plus haut degré non seulement plusieurs points fondamentaux de la Thermodynamique et de ses applications, mais encore diverses théories importantes de Physique moléculaire, dont les progrès dépendent avant tout de l'étendue et de la valeur des données expérimentales qui seules peuvent leur servir de base.

Je rappellerai en quelques mots l'ensemble des résultats de l'expérience résumant nos connaissances sur ce sujet à l'époque ou j'ai entrepris mes travaux.

Andrews, dans un Mémoire célèbre sur la continuité des états liquide et gazeux publié en France en 1870, venait de faire connaître la forme de quelques isothermes de l'acide carbonique entre 10° et 50° et jusqu'à 110^{atm}, c'est-à-dire jusqu'à la région où a lieu, pour ce corps, le minimum du produit (PV) de la pression par le volume, qui serait constant si la loi de Mariotte était observée; Natterer avait découvert ce minimum en 1851 et montré que, pour l'hydrogène, le produit en question (PV) croît de suite avec la pression, sans passer par un minimum, fait qui, du reste, résultait déjà des expériences de Regnault. Les expériences de Natterer, comme celles de Regnault, étaient relatives à la température ambiante seulement; du reste, en dehors du travail d'Andrews, les seules recherches dans lesquelles on eût fait varier la température étaient celles que j'ai publiées de 1869 à 1872 (*Influence de la température sur la compressibilité et la dilatation des gaz jusqu'à* 320°) et sur lesquelles je n'insisterai pas.

Nos connaissances relatives aux liquides étaient encore plus limitées. On savait que, sauf pour l'eau, le coefficient de compressibilité de ces corps croît avec la température; j'avais moi-même publié un Mémoire étendu sur ce sujet, en 1877, et montré que ce coefficient décroît nettement dans tous les cas quand la pression croît, contrairement aux résultats obtenus par quelques expérimentateurs.

En résumé, les lois que suivent les coefficients de compressibilité, les coefficients de dilatation sous pression constante et sous volume constant,

les coefficients de pression, quand on fait varier la pression et la température, les limites enfin, vers lesquelles tendent ces lois quand la matière est de plus en plus condensée par la pression, en un mot les lois de la statique des fluides, étaient à chercher. Aujourd'hui, l'ensemble de ces lois se dessine nettement non seulement dans les grands traits, mais encore dans le détail, jusqu'à la limite des pressions que j'ai pu atteindre et mesurer régulièrement, soit 3000 atmosphères.

Je suis arrivé à ce résultat, pour ainsi dire en deux étapes; la première a été l'ensemble des Mémoires que j'ai publiés de 1879 à 1882. Ces Mémoires font connaître les réseaux d'isothermes d'un certain nombre de gaz entre 0° et 100° et jusqu'à la limite des pressions que peuvent supporter les tubes de verre les plus résistants, comprimés par l'intérieur, c'est-à-dire un peu plus de 400 atmosphères.

L'instrument de mesure, base de ces recherches, m'a été fourni par les expériences que j'ai faites en 1879 au puits Verpilleux, près Saint-Étienne. Dans ces expériences j'ai déterminé, au moyen d'une colonne de mercure de 327^{m} de hauteur, la compressibilité du gaz azote jusqu'à 430^{atm} et j'ai fourni ainsi à la Science les données universellement adoptées aujourd'hui pour le calcul des manomètres à gaz.

Il faut se rappeler qu'à cette époque il n'existait d'autres données sur lesquelles on puisse compter que les résultats précis obtenus par Regnault jusqu'à 30^{atm}. Les nombres de Natterer étaient suffisants pour mettre qualitativement hors de doute le fait rappelé plus haut (minimum de PV), mais ses procédés de mesure, tant pour les volumes que pour les pressions, ne présentaient point les garanties suffisantes, et Andrews, dans ses recherches, avait simplement appliqué la loi de Mariotte au manomètre à air comprimé jusqu'à 110^{atm}, ce qui n'est que grossièrement approché.

Il résultait alors de l'ensemble de mes recherches que certaines questions d'un grand intérêt pour la théorie des fluides ne pouvaient être élucidées qu'en reculant de beaucoup encore la limite des pressions. La résistance des tubes de verre étant dépassée, il fallait de nouvelles méthodes tant pour la mesure des volumes que pour celle des pressions, et la difficulté était d'autant plus grande que les appareils devaient être disposés pour opérer aux diverses températures.

On trouvera dans ma Notice un exposé succinct des méthodes auxquelles je me suis arrêté et du manomètre (à pistons libres et liquides visqueux) avec lequel je suis arrivé à mesurer régulièrement et sûrement les pressions jusqu'au delà de 3000 atmosphères.

Des appareils de ce type, construits par mes soins ou sur mes indications, ont été installés dans les laboratoires des Poudres et Salpêtres, de l'École

d'Aerostation militaire, des ateliers de l'artillerie de Puteaux, du Comité d'Artillerie, etc., etc. L'un des instruments de ce dernier établissement, disposé pour servir d'étalon jusqu'à 20^{atm}, donne le cinquantième d'atmosphère; disposé pour fonctionner jusqu'à 400^{atm}, il donne le huitième d'atmosphère et ainsi de suite. M. Charpy a fait, dans les ateliers de l'Artillerie de marine, une application ingénieuse de la combinaison de deux de ces instruments à l'essai des métaux par traction.

L'appareil, par le jeu inverse de ses organes, permet de produire, en les mesurant, des pressions considérables; une application remarquable de ce dispositif au tarage des cylindres *crushers* pour l'évaluation des pressions dans les armes à feu est due à M. Vieille.

Ces derniers travaux, qui ont porté non seulement sur les gaz, mais encore sur un assez grand nombre de liquides, ont été publiés de 1886 à 1893. Ils ont donné lieu, au fur et à mesure de leur publication, à un nombre considérable de travaux théoriques importants et qui n'auraient pu trouver antérieurement dans la Science les bases expérimentales nécessaires à leur vérification et leurs développements.

Qu'il me soit permis de rappeler, pour ne citer que quelques noms parmi les plus éminents : les recherches sur les liquides et la Théorie cinétique des gaz de Tait, plusieurs Mémoires de Van der Waals, le Calcul des coefficients de la formule de Sarrau. On sait l'importance de cette formule pour le calcul des pressions et des températures de détonation des explosifs. Je rappellerai que, appliquée à l'oxygène, elle avait conduit M. Sarrau, avant la liquéfaction de ce gaz par Wroblewski, à la détermination de son point critique et avec une approximation d'autant plus remarquable que le calcul comporte une extrapolation de plus de 100°.

Les travaux qui précèdent m'imposaient l'étude de l'élasticité du verre. Il me fallait, en effet, surtout pour les liquides et les hautes pressions, tenir compte de la variation de volume des vases renfermant les fluides étudiés. Cette correction avait présenté beaucoup d'incertitudes et de difficultés; des erreurs graves avaient été commises, notamment dans le cas particulièrement important du mercure.

Je ne me suis pas borné à la détermination du coefficient du verre; chemin faisant, j'ai élargi le cadre primitif de ce travail et fait un Mémoire d'ensemble sur l'élasticité des solides, en commençant par la vérification des formules générales de l'élasticité qui, je crois, n'avait jamais été tentée.

Comme corollaire de ce travail, j'ai été conduit à une détermination spéciale de la compressibilité du mercure.

On trouvera, dans ma Notice, quelques indications rapides, relatives à

des recherches théoriques basées sur les résultats numériques de mes expériences et que j'ai publiées dans ces derniers temps :

Études sur la pression intérieure des fluides. Pressions intérieures négatives. Application à la relation entre le volume, la pression et la température (1894).

Sur le viriel des forces intérieures (1895).

Sur les lois que suivent les chaleurs spécifiques des fluides aux diverses températures et aux diverses pressions (1895).

Vérification d'ensemble, par une méthode nouvelle (et qui peut devenir féconde), de la loi des états correspondants (*Méthode optique de déformation et superposition des réseaux*) (1896).

Application à la détermination des points critiques et à la généralisation d'un théorème important (1896).

Je rappellerai encore les recherches suivantes dont on trouvera plus loin un résumé succinct :

Solidification des liquides par la pression (1887-1893).

Méthode pour la détermination des densités de liquide et de vapeur à saturation, et des éléments des points critiques. Questions accessoires. Application à l'acide carbonique (1892).

Méthode pour la détermination du rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz (1873).

Notes sur le volume atomique de l'oxygène et de l'hydrogène. Expériences se rattachant à ce sujet (1885-1886).

Recherches sur l'élasticité des gaz raréfiés (1876-1882).

Enfin je n'ai fait qu'indiquer très rapidement, à la fin de la Notice, l'objet de quelques études relatives à des sujets entièrement différents :

Sur l'action de l'oxygène sur le mercure (1880-1881).

Sur l'équation différentielle de la vitesse du son (1880).

Sur les pyromètres à circulation d'eau (1883).

Réfractomètre différentiel pour l'analyse (1889).

Instrument, analogue au sextant, projetant les angles sur l'horizon (1885).

Sur la relation qui existe entre les formules de Coulomb (Magnétisme), de Laplace et d'Ampère (1892).

Tous les instruments qui ont servi à mes recherches depuis 1878 et dont on trouvera plus loin les figures ont été (sauf la pièce frettée, *fig.* 5) construits sous ma direction, dans l'atelier de mon Service; j'ai été mon propre constructeur; c'est dans ces conditions seulement, je crois, que des travaux du genre de ceux que j'avais entrepris peuvent être menés à bonne fin.

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. E.-H. AMAGAT,

EXAMINATEUR D'ADMISSION A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT,
LAURÉAT DE L'INSTITUT [PRIX LACAZE (PHYSIQUE)],
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ ROYALE DE LONDRES,
MEMBRE HONORAIRE DE LA SOCIÉTÉ ROYALE D'ÉDIMBOURG,
MEMBRE ÉTRANGER DE LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES DE HARLEM, ETC., ETC.

RECHERCHES
SUR L'ÉLASTICITÉ ET LA DILATABILITÉ DES GAZ ET DES LIQUIDES
AUX DIVERSES TEMPÉRATURES ET AUX DIVERSES PRESSIONS.

(STATIQUE DES FLUIDES.)

Mes premières recherches sur ce sujet ont été entreprises en 1867 et continuées jusqu'en 1871; elles ont constitué la matière de ma thèse de doctorat (Paris, février 1872). Ces recherches étaient relatives à l'influence de la température sur les écarts de la loi de Mariotte et sur le coefficient de dilatation des gaz sous la pression normale.

Je n'insisterai ni sur les méthodes que j'ai suivies, ni sur les conclusions que j'avais formulées, ces résultats se trouvant de fait englobés dans ceux auxquels je suis arrivé depuis (¹).

Je pourrais en dire autant du Mémoire *Sur la compressibilité des*

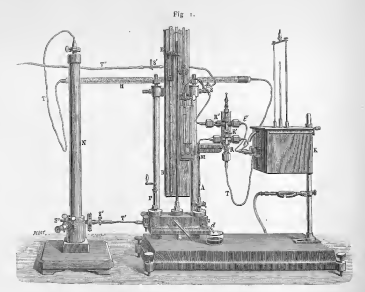
(¹) Plus tard, en 1882, j'ai repris, dans de meilleures conditions, les séries relatives à la compressibilité jusqu'à 300°, en opérant entre 1^{atm} et 8^{atm}. L'appareil que j'ai fait construire pour ces expériences est représenté *fig.* 1. Dans un bain d'huile K, maintenu à température constante, sont deux cylindres de verre épais de même volume. Ces cylindres communiquent par des tubes étroits *tt'* et au moyen d'uue pièce à distribution RR'R'' : l'un, dans

liquides à diverses températures, que j'ai publié en 1877; j'avais étudié un nombre considérable de ces corps entre 0° et 100° et jusque sous la pression de 40^{atm}; c'était, je crois, à cette époque, le Mémoire le plus étendu qui eût été publié sur ce sujet. L'intérêt que ces expériences pouvaient avoir alors a disparu devant l'ensemble de celles qui ont été publiées depuis; elles n'ont cependant pas été inutiles en leur temps : les résultats

---

lequel on fait le vide avec un manomètre tronqué mesurant ce vide, et l'autre, dans lequel on comprime le gaz avec un manomètre à air libre qui en mesure la pression.

Fig 1.



L'équilibre étant établi, on isole (au moyen de la pièce à distribution) le manomètre tronqué et l'on fait communiquer les deux cylindres; le gaz occupe maintenant un volume double sous une pression qu'on mesure au manomètre à air libre; l'expérience fournit donc les données nécessaires pour calculer l'écart de la loi de Mariotte.

Cet écart est resté positif pour l'acide carbonique, quoique très petit (1,0017 entre 4^{atm} et 8^{atm} à 300°); pour l'air, il a été de l'ordre des erreurs possibles. Ce résultat confirmait mes premières expériences, mais se trouvait en contradiction avec la conclusion tirée par Regnault de ses expériences sur la densité de l'acide carbonique à 100°.

Depuis, M. Blaserna a montré qu'une erreur s'était introduite dans le calcul de Regnault; en la corrigeant, on retrouve ma conclusion.

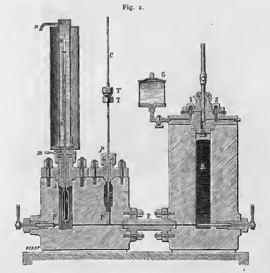
en ont été utilisés dans divers essais relatifs à la constitution des fluides dont plusieurs savants commençaient déjà à s'occuper.

C'est à la suite de ces recherches que, les circonstances ayant mis à ma disposition les ressources suffisantes, j'ai formé le projet d'études relatives à la statique des fluides dont j'ai parlé plus haut. Ainsi que je l'ai dit, la première difficulté à vaincre était celle de la mesure des pressions; c'est dans le but d'étudier la compressibilité d'un gaz qui me servirait ensuite comme substance manométrique que j'ai songé tout d'abord à installer, dans un puits de mine, un manomètre à air libre d'une hauteur correspondant aux plus fortes pressions que peuvent supporter les tubes de verre les plus résistants recevant la pression par l'intérieur, c'est-à-dire les tiges des piézomètres généralement employés dans des circonstances analogues.

EXPÉRIENCES DU PUITS VERPILLEUX (1879).

Après quelques essais préliminaires et une tentative dans un puits de la

Fig. 2.

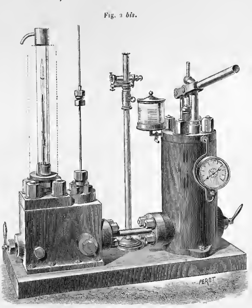


Béraudière, qui a échoué par suite d'un accident, les mesures définitives

ont été faites en janvier 1879 dans le puits Verpilleux, près Saint-Étienne; la colonne de mercure avait 327^m de hauteur (soit 430^{atm}), le gaz choisi a été l'azote.

Les 80 premières atmosphères ont été ensuite étudiées à part et plus en détail, avec un appareil analogue à celui qui va être décrit, dans l'une des tours de l'église de Fourvière, à Lyon (63^m de hauteur du sol de la tour au sommet de la croix).

Fig. 2 *bis*.



L'appareil, installé à la partie inférieure, au bord d'une galerie non exploitée alors, est représenté *fig.* 2 et 2 *bis*.

On voit, à droite, un réservoir rempli de mercure qu'une pompe refoule : d'une part, dans un piézomètre AMM contenant l'azote dont le volume était lu sur la tige graduée MM, maintenue à température constante par un courant d'eau (la disposition et la forme de piézomètres employés couramment aujourd'hui sont dues à D. Colladon qui les a utilisés le premier,

je crois, dans ses essais de liquéfaction des gaz, en 1828), et d'autre part, dans une série de tubes d'acier qui s'élevaient jusqu'à l'orifice du puits; ces tubes étaient réunis par des raccords dont on voit le premier en TT'; à chaque station, un raccord semblable permettait, en le dévissant et en adaptant un tube de verre à l'écrou inférieur, de déterminer la hauteur à laquelle le mercure était refoulé et, par suite, la pression.

PREMIERS RÉSEAUX D'ISOTHERMES, JUSQU'A 420 ATMOSPHÈRES (1879-1881).

Ce résultat obtenu, j'ai pu étudier les autres gaz au laboratoire avec un manomètre à gaz azote; c'est ce que j'ai fait avec l'appareil représenté (*fig.* 3). Le bloc de droite est précisément le manomètre à azote; celui de gauche contient le piézomètre renfermant le gaz étudié : la disposition est la même, sauf que le manchon entourant la tige du piézomètre est remplacé par un bain d'eau muni de fenêtres, qu'on portait aux diverses températures jusqu'à 100°.

J'ai étudié avec cet appareil les gaz : azote, oxygène, air, hydrogène, formène, éthylène, oxyde de carbone et acide carbonique.

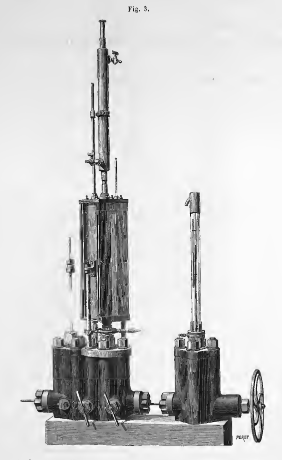
Les réseaux d'isothermes qu'on trouve actuellement dans les Traités de Physique ou de Physico-Chimie français et étrangers, sont la traduction des résultats de ces recherches, mes derniers réseaux plus complets ayant été publiés seulement vers 1893.

Sans insister sur les lois auxquelles conduisent les résultats de ce travail, ayant l'intention de donner plus loin l'ensemble plus complet de ces lois, je ferai remarquer seulement que plusieurs points importants réclamaient des recherches faites dans des limites plus étendues de température et de pression. Par exemple, les isothermes semblaient, après l'ordonnée minima, tendre à se transformer en un faisceau de droites parallèles; ce résultat aurait une très grande importance : j'ai montré en effet que le coefficient angulaire de ces lignes donnerait la valeur limite du volume sous une pression infinie, c'est-à-dire le covolume; on se trouverait ainsi en possession d'une donnée fondamentale de la théorie des fluides.

D'autre part, j'avais été conduit à ce résultat, que le coefficient de pression (quotient de l'accroissement de pression par l'accroissement de température à volume constant) était fonction du volume seul; cette loi, qui avait été retrouvée ensuite pour les liquides par MM. W. Ramsay et S. Young et par M. Barus, était-elle une loi absolue ou simplement approchée? C'est encore un point fort important. C'est dans le but d'examiner

ces questions et quelques autres, sur lesquelles je n'insiste pas, que j'ai

Fig. 3.

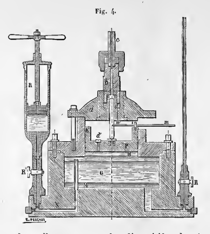


entrepris les nouvelles recherches que je vais maintenant résumer.

MANOMÈTRE A PISTONS LIBRES ET LIQUIDES VISQUEUX (1886).

Au delà de la résistance des tubes de verre, soit 400^{atm}, le seul manomètre susceptible de mesurer les pressions d'une façon continue et basé sur un principe rationnel est l'instrument imaginé par Gally-Cazalat. Il est fondé sur le principe de Pascal : c'est la presse hydraulique renversée ; la pression y est mesurée par une colonne de mercure dont la hauteur est à celle du manomètre à air libre dans le rapport de la section du petit piston

Fig. 4.



à celle du grand ; malheureusement les dispositifs adoptés pour réaliser l'instrument de Gally-Cazalat étaient aussi défectueux que l'idée est ingénieuse ; son usage avait conduit à des erreurs considérables. Je suis arrivé à construire sur le même principe un appareil à pistons libres rendus étanches au moyen de liquides visqueux convenablement choisis pour chaque piston, et avec lequel on peut mesurer des pressions dépassant 3000^{atm} sans difficulté et avec une entière certitude.

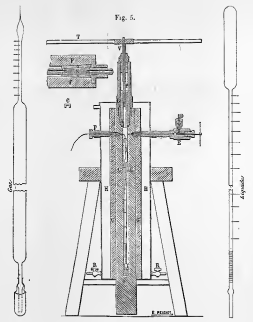
La *fig.* 4 est une coupe de cet instrument. La pression arrive par le tube C et refoule le petit piston rendu étanche par un peu de mélasse contenue dans la cavité OO ; celui-ci transmet directement la pression au grand piston P, qui la transmet lui-même à une couche d'huile de ricin H, destinée à le rendre étanche, puis au mercure G qui est ainsi refoulé dans

le tube de verre s'élevant à droite. Une pompe régulatrice qu'on voit à gauche permet d'injecter l'huile nécessaire pour maintenir à une hauteur convenable une tige *mm*, laquelle permet d'imprimer aux deux pistons en même temps un mouvement de rotation qui détruit l'effet d'inertie dû aux frottements de ceux-ci et les maintient dans leur position normale d'équilibre.

MÉTHODE DES CONTACTS ÉLECTRIQUES (1887).

Cette difficulté vaincue, il en restait une autre : la lecture des volumes. Les piézomètres en effet, la limite de leur résistance étant dépassée, devaient être renfermés dans des enveloppes métalliques.

Fig. 5.



Dans ce cas et pour les températures ne dépassant pas 50°, j'ai mesuré les volumes par une méthode de contacts électriques. Cette méthode m'avait été recommandée par M. Tait qui s'occupait alors d'un travail

sur la compressibilité de l'eau, dans lequel la pression a été poussée jusqu'à 500^{atm}. Dans le dispositif que j'ai adopté, une série de fils de platine, soudés latéralement dans la tige du piézomètre qu'ils traversent, sont reliés par un fil conducteur où circule un courant d'intensité convenable (le tout est parfaitement isolé); quand le mercure refoulé vient toucher un fil de platine, la résistance qui sépare celui-ci du précédent est supprimée; un galvanomètre indique le moment précis du contact et est ensuite ramené au zéro par un rhéostat, et ainsi de suite.

Le cylindre d'acier dans lequel est placé le piézomètre est fretté sur toute sa longueur; son diamètre total est de 0^{m},18, celui du trou intérieur de 0^{m},03, la profondeur disponible de ce trou de 0^{m},88; son poids est de 200^{kg}; il est représenté (*fig.* 5), ainsi que les modèles de piézomètres pour les liquides et pour les gaz; il porte latéralement une pièce à pointeau D, par où arrive le liquide transmettant la pression jusque vers 400^{atm}; on atteint ensuite les pressions les plus élevées au moyen du dispositif vissé à la partie supérieure; c'est un piston d'acier rodé P, poussé par une vis V mue par un quadruple bras de levier T et qui chasse devant lui une calotte emboutie C. Cette calotte est dessinée à part, ainsi que la pièce latérale F qui laisse passer le courant en l'isolant. Enfin, un cylindre, muni d'une enveloppe peu conductrice, permet à une circulation d'eau de porter la température jusqu'à 50°.

J'ai opéré par cette méthode jusqu'à plus de 3000 atmosphères.

L'ensemble complet de l'appareil est représenté *fig.* 7.

MÉTHODES DES REGARDS (1890).

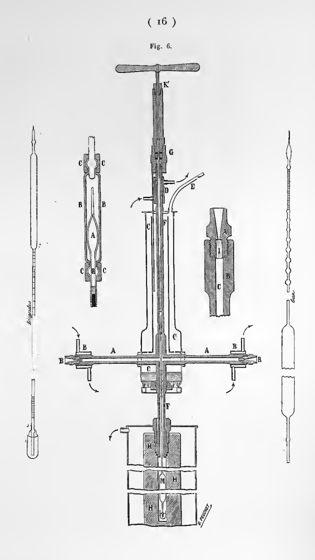
Pour diverses raisons, l'appareil qui précède ne permet pas d'opérer au delà de 50°; du reste, le mode d'appréciation des volumes serait impraticable dans les cas réclamant des déterminations très serrées, par exemple au voisinage du point critique.

L'appareil dessiné *fig.* 6 m'a permis d'élever la température jusqu'à 200° et même 260°, mais en restreignant la limite des pressions à 1000 atmosphères.

Le piézomètre [1] (s'il s'agit d'un gaz comme dans la figure) a son réser-

(1) Certaines qualités de verre, à température un peu élevée et sous pression, sont en peu de temps littéralement réduites en bouillie; les piézomètres doivent donc être en verre dur spécial; encore faut-il en repolir souvent la tige, pour leur rendre la transparence nécessaire aux lectures.

Fig. 6.



voir M plongé dans la pièce frettée ci-dessus décrite, et la pression arrive par le pointeau qu'elle porte. La tige, graduée en traits circulaires très fins et munie de renflements pour éviter une longueur démesurée, est logée dans le bras vertical d'une sorte de croix en acier forgé FFAA, et peut s'y mouvoir entraînée par un mécanisme vissé à la partie supérieure. Les divisions viennent successivement défiler dans l'axe du bras horizontal; celui-ci porte à chaque extrémité un regard cylindrique R de $0^m,02$ d'épaisseur, en crown ou en quartz; l'un d'eux laisse passer un rayon lumineux intense qui vient éclairer les divisions, et les lectures se font à travers l'autre avec une lunette. Comme il serait impossible de lire à travers la couche d'eau séparant les deux regards ($0^m,60$), qui ne reste pas assez limpide, le bras horizontal doit être garni de cylindres de crown et, vers le centre, de cylindres de quartz; un manchon à double enveloppe CC, pouvant servir de bain de liquide ou de bain de vapeur, permet d'opérer aux différentes températures; des courants d'eau froide indiqués par des flèches circulent autour des parties portant des joints ou des masticages pour en empêcher l'échauffement.

Les expériences faites par ces deux dernières méthodes ont été longues, pénibles et souvent dangereuses; il serait difficile de donner une idée de toutes les difficultés de détail contre lesquelles il a fallu lutter et de la somme de travail qu'elles ont coûtée.

RÉSEAUX JUSQU'A 1000 ET JUSQU'A 3000 ATMOSPHÈRES (1887-1891).

J'ai étudié les corps suivants :

Gaz : Oxygène, hydrogène, azote, air, acide carbonique et éthylène.

Liquides : Eau, éther, alcool éthylique, alcool méthylique, alcool propylique, alcool allylique, acétone, chlorure d'éthyle, bromure d'éthyle, iodure d'éthyle, sulfure de carbone, chlorure de phosphore.

Je donne ici seulement les isothermes des deux types extrêmes, acide carbonique et hydrogène, et d'un type intermédiaire, l'azote. La *fig.* 8 donne l'ensemble du réseau de l'acide carbonique jusqu'à 258° et 1000^{atm}; les détails des 250 premières atmosphères, avec la courbe de liquéfaction, sont représentés *fig.* 10. Les isothermes de l'hydrogène et de l'azote ont été groupées ensemble *fig.* 9; on voit que celles de ces lignes qui sont construites jusqu'à 3000^{atm} conservent jusque sous cette pression une légère concavité.

On conçoit que les isothermes de l'acide carbonique, à des températures

beaucoup plus élevées, prendraient en se relevant graduellement l'allure de celles, ci-contre, de l'hydrogène, et que, inversement, en descendant vers la température critique, le réseau de l'hydrogène convergerait vers


Fig. 8.

la forme de la région connue de celui de l'acide carbonique. On se figure donc très facilement ce que serait l'ensemble d'un réseau complet.

Les isothermes des liquides proprement dits que j'ai construites, sont

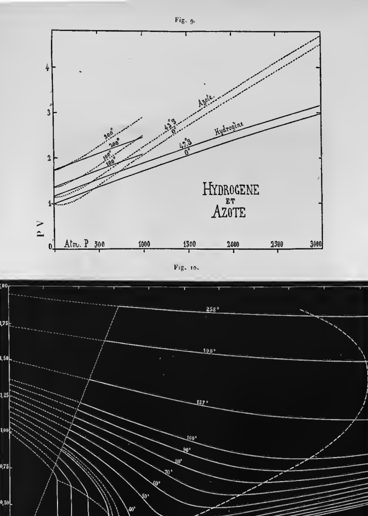
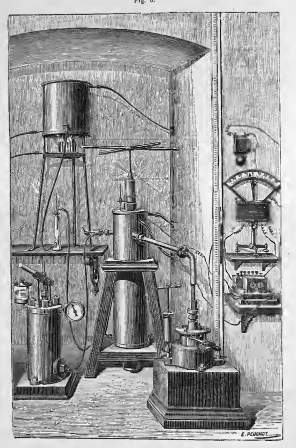

4
3
2
1
0
P V
Atm. P
500
1000
1500
2000
2500
3000
300°
200°
100°
100°
43°5
0°
Azote
47°3
0°
Hydrogène
HYDROGENE
ET
AZOTE
2,00
1,75
1,50
1,25
1,00
0,75
0,50
0,25
0
258°
198°
137°
100°
90°
80°
70°
60°
50°
40°
30°
20°
10°
0°
Acide carbonique
P×V
Atm-P
25
50
75
100
125
150
175
200
225
250

Fig. 9.

Fig. 10.

analogues aux parties quasi rectilignes de celles de l'acide carbonique; je

Fig. 6.



donnerai plus loin le réseau de l'éther jusqu'à 3000^{atm} à propos de celui de l'eau.

LOIS DE LA STATIQUE DES FLUIDES (1891-1893).

Je résume ici les lois principales, celles qui résultent sans ambiguïté des Tableaux numériques dont les réseaux sont la traduction graphique. Leur énoncé suppose les réseaux construits comme ci-dessus en portant les pressions P en abscisses et les produits PV en ordonnées.

1° *La pression correspondant au minimum du produit* PV, *pour les isothermes successives, croît d'abord avec la température, passe par un maximum puis décroît.* La courbe ponctuée, lieu des points correspondants doit converger vers l'ordonnée initiale, les minima de PV devant disparaître comme dans le cas de l'hydrogène.

2° *Les isothermes, dans les limites de pression et de température atteintes, ne paraissent pas tendre vers la forme rectiligne : elles conservent une courbure faible mais certaine, cela a lieu pour tous les gaz et tous les liquides,* et rien ne peut faire prévoir avec certitude une direction asymptotique.

Lois de compressibilité.

3° *Le coefficient de compressibilité, sous toutes les pressions et à toutes les températures, décroît quand la pression augmente.*

4° *Sous toutes les pressions le coefficient de compressibilité croît avec la température* (on verra plus loin les exceptions relatives à l'eau).

Lois de dilatation sous pression constante.

5° *Le coefficient de dilatation sous pression constante, pour une température donnée, croît d'abord, la pression augmentant, passe par un maximum sous une pression un peu inférieure à celle de l'ordonnée minima, puis diminue.*

6° *Le coefficient de dilatation sous pression constante, augmente d'abord, la température croissant, passe par un maximum, puis diminue; sous des pressions de plus en plus fortes ce maximum a lieu à des températures de plus en plus élevées et est de moins en moins accentué.*

7° *La pression sous laquelle a lieu le maximum du coefficient pour une température donnée diffère peu de celle pour laquelle le maximum pour une pression donnée a lieu à cette même température* (la différence pourrait tenir à ce que les coefficients des tableaux sont relatifs aux intervalles successifs et non des limites).

8° *A partir d'une température d'autant moins élevée que la pression*

est plus faible, l'augmentation de volume devient sensiblement constante; le volume devient par suite sensiblement proportionnel à la température absolue diminuée d'une constante qui décroît avec la pression et devient nulle pour les gaz parfaits.

Lois de dilatation sous volume constant

9° *Le coefficient de dilatation à volume constant, pour une température donnée croît d'abord avec la pression, passe par un maximum d'autant moins prononcé que la température est plus élevée puis décroît.*

10° *Le coefficient de pression* (rapport de l'accroissement de pression à l'accroissement de température) *croît rapidement quand le volume décroît.*

11° *Le coefficient de pression varie peu avec la température pour un volume donné; ces petites variations paraissent tendre à s'annuler à températures suffisamment élevées, ou même à toutes les températures sous des pressions suffisantes.*

Par suite, sous volume constant, la pression deviendrait proportionnelle à la température diminuée d'une constante fonction du volume seul, croissant quand celui-ci diminue et qui est nulle dans le cas des gaz parfaits.

12° *Au même degré d'approximation que la loi précédente le coefficient à volume constant tend évidemment, pour un volume donné, à être en raison inverse de la pression.*

On remarquera la tendance qu'ont les lois à se simplifier, quand la température ou la pression augmentent, et à prendre des formes rappelant celles des lois des gaz parfaits. Dans le cas des lois (8) et (11), par exemple, la proportionnalité à la température devient une proportionnalité à la température diminuée d'une constante qui est fonction du volume seul à pression constante, fonction de la pression seule sous volume constant et qui s'annule dans le cas des gaz parfaits.

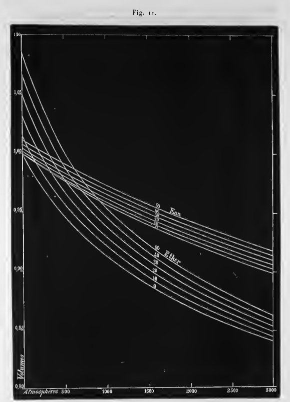
CAS PARTICULIER DE L'EAU (1887 et 1892).

L'eau fait exception à plusieurs des lois qui précèdent : c'est la conséquence de l'existence du maximum de densité.

On avait déjà remarqué que le coefficient de compressibilité de ce liquide, pour les pressions voisines de la pression normale, décroît quand la température augmente jusque vers 50°. Plusieurs physiciens avaient été conduits, par l'observation de phénomènes concomitants, à l'existence d'un déplacement du maximum de densité avec la pression (notam-

ment Tait et Van der Waals); ces considérations n'avaient point été publiées en France et m'étaient inconnues lorsque j'ai annoncé, en 1887, que, sous l'influence de la pression, j'avais fait rétrograder le maximum

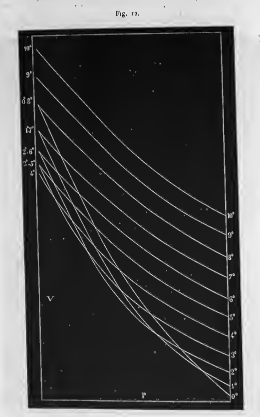
Fig. 11.



de densité jusqu'au-dessous de zéro. L'examen de ce phénomène ne pouvant être fait dans son ensemble qu'en poussant très loin la limite des pressions, j'ai fait cette étude jusqu'à 1000^{atm} entre zéro et 100° et jusqu'à 3000^{atm} entre 0° et 50°.

La *fig.* 11 ci-dessus, qui donne les isothermes de l'eau et de l'éther de 10° en 10° jusqu'à 50° et 3000atm, montre comment le fait du maximum

Fig. 12.



de densité change pour l'eau l'allure générale du réseau (ici on a porté les pressions en abscisses et les volumes en ordonnées).

La *fig.* 12 fait comprendre l'entrecroisement des isothermes entre 0° et 10° et montre que, leur ordre étant d'abord interverti, elles repren-

nent successivement leurs places normales sous des pressions croissantes.



Fig. 13.

On voit, sur la *fig.* 11, comment, par suite de l'étranglement qui en résulte, les isothermes vont en divergeant quand la pression augmente,

contrairement à ce qui a lieu pour l'éther et pour tous les autres liquides; on voit aussi que cet épanouissement anormal des isothermes diminue quand la température ou la pression augmentent et disparaît complètement entre 2500^{atm} et 3000^{atm}; je puis donc dire que : *entre* 0° *et* 100° (les isothermes entre 50° et 100° ne sont pas figurées ici) *les anomalies provenant du maximum de densité ont complètement disparu avant* 3000^{atm}, *et que, pour les lois renversées, ou bien l'ordre normal est rétabli, ou bien le renversement n'existe plus et l'ordre normal peut être prévu avec certitude.*

La *fig.* 13 montre clairement la rétrogradation de la température du maximum de densité quand la pression augmente. J'ai porté les températures en abscisses, et en ordonnées les pressions nécessaires pour maintenir le volume de l'eau constant, ce volume étant celui occupé à zéro sous la pression inscrite sur chaque courbe; celles-ci ont toutes été ramenées au même point de départ pour éviter une hauteur démesurée de la figure. La température du maximum de densité est pour chaque courbe l'abscisse de l'ordonnée minima; on voit qu'elle rétrograde vers zéro, la pression croissant, et l'atteint avant 200^{atm}; la rétrogradation moyenne entre 0°,6 et 4°,0 est de 0°,0235 par atmosphère.

A part les anomalies relatives à l'eau que nous venons d'examiner, les lois qui précèdent s'appliquent à l'ensemble des états liquide et gazeux et montrent combien il serait difficile d'établir un criterium de distinction entre ces deux états. En particulier, dans toute la région qui est à droite du lieu des ordonnées minima il n'y a aucune variation brusque des lois, aucune distinction possible; les valeurs des coefficients de dilatation et de compressibilité, ainsi que les densités, deviennent bientôt du même ordre de grandeur pour les gaz proprement dits, comme l'azote, l'oxygène ou l'acide carbonique, et pour les liquides proprement dits, comme l'alcool, l'éther et même l'eau, en dehors des anomalies qui lui sont propres. C'est ce que montrent les quelques résultats que j'ai réunis dans le Tableau qui suit.

L'ensemble des résultats obtenus par les deux dernières méthodes (méthodes des regards et des contacts) est réuni dans un Mémoire qui donne, pour les corps étudiés, plus de quatre mille cinq cents résultats numériques, pris sur les courbes provenant elles-mêmes d'un aussi grand nombre de déterminations expérimentales; j'ai calculé avec ces données à peu près trois mille cinq cents coefficients disposés en tableaux systématiques pour l'établissement des lois que j'ai énoncées plus haut; ce Mémoire a été publié aux *Annales de Chimie et de Physique*, en 1893.

Densités à zéro rapportées à l'eau.

Pressions (atm)	Oxygène.	Azote.	Air.	Hydrogène.	Eau.	Alcool.
1	0,00143	0,001256	0,001293	0,000089	0,99987	0,80686
100	0,1543	0,1267	0,1328	0,008326	1,00494	0,81409
1000	0,8237	0,6067	0,6468	0,05159	1,04589	0,86326
2000	1,0156	0,7554	0,8016	0,07454	1,08246	0,92893
3000	1,1277	0,8386	0,8973	0,0978	1,11307	0,96470

Coefficients de compressibilité à zéro.

Entre 1 atm et 100 atm	0,010007	0,010000	0,010008	0,009993	0,0000511	0,0000919
Entre 100 et 1000	0,000879	0,000879	2,000883	0,000932	0,0000435	0,0000634
Entre 1000 et 2000	0,000188	0,000196	0,000197	0,000308	0,0000338	0,0000417
Entre 2000 et 3000	0,000099	0,000099	0,000106	0,000172	0,0000275	0,0000307

Coefficients de dilatation à pression constante.

atm	De 0° à 15°,6	De 0° à 15°,0.	De 0° à 18°,7.	De 0° à 15°,4.	De 0° à 20°,4.	De 0° à 20°,0.
1	0,0036(?)	0,0036(?)	0,00367[1]	0,00366[1]	0,0000843	0,001080
100	0,00538	0,00446	0,00478	0,00362	0,000101	0,001004
1000	0,00236	0,00193	0,00206	0,00200	0,000277	0,000719
2000	0,00164	0,00133	0,00116	0,00152	0,000361	0,000609
3000	0,00134	0,00098	0,00110	0,00128	0,000403	0,000535

RECHERCHES SUR L'ÉLASTICITÉ DES GAZ RARÉFIÉS (1876 et 1882).

J'ai publié sur ce sujet deux Mémoires qui m'ont conduit aux mêmes conclusions. La *fig.* 14 représente le dernier appareil que j'ai employé.

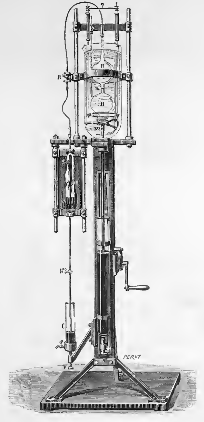
Le gaz raréfié est contenu dans les boules de verre B, B', prolongées inférieurement par un tube de verre plongeant dans une cuvette profonde, remplie de mercure et mobile verticalement au moyen d'un mouvement à crémaillère; on peut par ce mouvement amener le mercure jusqu'au trait m sous la boule inférieure ou jusqu'au trait m' entre les deux boules, ce qui réduit le volume sensiblement à moitié; dans chaque phase de l'expérience, la pression est mesurée au moyen d'un manomètre différentiel d'une forme spéciale, qu'on voit à gauche, communiquant avec la boule supérieure par un petit tube de cuivre flexible.

La grande difficulté est de mesurer exactement la petite différence de niveau du mercure dans les deux branches en n, l'erreur relative prenant de suite des proportions considérables. Pour éviter les erreurs de réfraction, les deux branches sont rodées intérieurement, puis polies, pour être parfaitement cylindriques; elles portent extérieurement des faces planes

(1) Regnault 0° — 100°.

parallèles aux génératrices intérieures qui sont maintenues dans un même plan; je n'insiste ni sur la forme particulière du manomètre différentiel qui

Fig. 14.

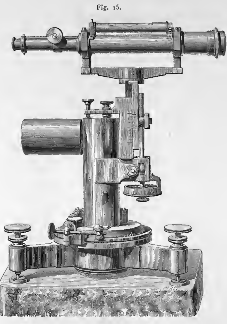


peut, par la fermeture du robinet s'', être transformé en manomètre tronqué, ce qui met les lectures à l'abri des variations barométriques,

ni sur la manière d'éclairer les ménisques pour être bien certain de viser leur sommet.

Le cathétomètre court et trapu, représenté *fig.* 15, et dont l'axe optique coupe l'axe de rotation, a été construit spécialement pour ces recherches.

Fig. 15.



J'ai étudié l'air, l'hydrogène et l'acide carbonique; avec ces deux derniers gaz, j'ai poussé la raréfaction seulement jusqu'à $2^{mm},288$ et $3^{mm},375$; mais, avec l'air, je suis descendu jusqu'à $0^{mm},295$, soit en chiffres ronds 4 dix-millièmes d'atmosphère.

Les physiciens qui ont étudié cette question sont tous arrivés à des résultats contradictoires; ma conclusion est que : *Les gaz que j'ai étudiés suivent, sous ces faibles pressions, la loi de Mariotte, au degré d'approximation près dont les mesures sont susceptibles.*

RECHERCHES SUR L'ÉLASTICITÉ DES SOLIDES

ET LA COMPRESSIBILITÉ DU MERCURE (1889-1890).

Les recherches qui précèdent exigent nécessairement une correction relative à la déformation des piézomètres par la pression; cette détermination qui présente de grandes difficultés est d'autant plus nécessaire sous les fortes pressions que les variations de volume de l'enveloppe deviennent une fraction plus considérable de la variation de volume du fluide qu'elle renferme.

Plusieurs artifices employés pour tourner la difficulté avaient conduit, notamment pour le mercure, à des erreurs considérables.

VÉRIFICATION DES FORMULES DE L'ÉLASTICITÉ.

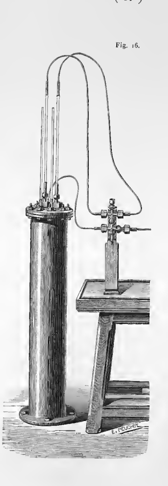
La correction basée sur l'emploi des formules générales de l'élasticité m'a paru, étant données les hypothèses sur lesquelles elles reposent forcément, réclamer une vérification expérimentale de ces formules. Celles-ci contiennent deux coefficients, le coefficient d'allongement α (ou son inverse) et le coefficient, dit de *Poisson* μ, qu'il s'agira de déterminer; en les groupant convenablement on peut éliminer ces deux coefficients et obtenir des relations ne contenant plus que des quantités déterminables directement par l'expérience et que, par suite, on peut vérifier.

Par exemple, j'ai déduit de la formule de déformation des cylindres à bases planes que : *La variation de volume intérieur par pression extérieure est égale à la variation de volume extérieur par une même pression intérieure;* cette relation et quelques autres relatives aux déformations comparées de deux cylindres de dimensions différentes sont confirmées par l'expérience d'une façon très satisfaisante.

L'appareil qui a servi est représenté *fig.* 16; il est disposé pour comparer les déformations des deux cylindres, comprimés soit par l'intérieur, soit par l'extérieur, soit par les deux simultanément; sauf des changements notables de construction, cet appareil revient à un piézomètre de Regnault pour ainsi dire doublé, en vue de mesures différentielles.



Fig. 16.





DÉTERMINATION DU COEFFICIENT D'ALLONGEMENT ET DU COEFFICIENT DE POISSON (α) (μ).

Les formules générales contenant ces coefficients et d'autres grandeurs, que l'expérience aura à déterminer, doivent être groupées deux par deux puisqu'il y a deux inconnues, ce qui conduit à plusieurs méthodes possibles.

La méthode classique suivie par Wertheim, sur l'indication de Regnault, consistait à utiliser les deux relations contenant, l'une l'allongement et l'autre la variation de volume intérieur pendant la traction; cette variation de volume était obtenue en mesurant l'abaissement de niveau d'un liquide remplissant le cylindre, dans un tube gradué de petit diamètre ajusté à la partie supérieure.

Pour les cylindres de verre et de cristal qui ne sont jamais rigoureusement rectilignes, l'allongement se complique d'un effet de redressement et ne peut être mesuré rigoureusement; j'ai substitué à cette mesure celle de la déformation intérieure par pression extérieure et groupé la formule correspondante avec celle de déformation intérieure par traction. Mais, pour les cylindres métalliques, j'ai suivi les deux méthodes, ceux-ci ayant été percés et travaillés autour avec le plus grand soin, dans des barreaux spécialement faits pour ces expériences, en vue d'obtenir une matière aussi homogène et des cylindres aussi parfaits que possible.

L'appareil représenté *fig.* 17 est celui qui a servi aux expériences de traction; les cylindres, comme le montrent les figures de détail, étaient pris par leurs extrémités dans des suspensions à la Cardan, surtout utiles pour éviter, au départ de la traction, la rupture des cylindres en verre ou en cristal; on voit (*fig.* 18) l'extrémité supérieure de l'un de ces cylindres, qui étaient remplis, non d'eau comme les cylindres en métal, mais de mercure, et avec toutes les précautions qu'on prend pour faire un thermomètre; et, de fait, ils constituent de véritables thermomètres ayant un réservoir cylindrique de 1^{m} de longueur.

L'allongement des cylindres était mesuré, non au cathétomètre, mais au moyen d'une méthode de contacts électriques dont la *fig.* 19 donne le détail. Pendant l'allongement, des tringles LL', entraînées par le collier CC', rompaient des contacts établis en D, D; on rétablissait ces contacts au moyen de vis micrométriques V, V dont le déplacement donnait l'allongement cherché. On voit en haut le tube dans lequel l'abaissement de niveau de l'eau donnait l'accroissement de volume intérieur pendant la traction; BB est l'anneau intérieur de la suspension à la Cardan qui supporte tout, et B'B' celui de la suspension par l'intermédiaire de laquelle se

Fig. 17.

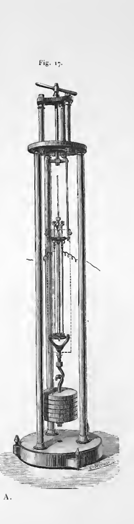


Fig. 18.

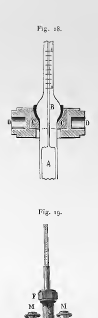
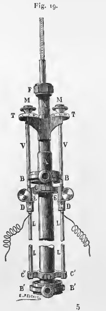


Fig. 19.



fait la traction; on obtenait ainsi les coefficients α et μ qui permettent de calculer le coefficient de compressibilité cubique K au moyen d'une formule bien connue.

Le Tableau ci-contre résume l'ensemble de mes résultats :

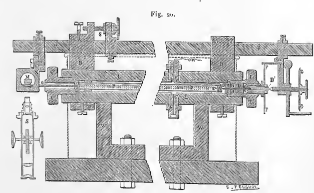
	Coefficient de Poisson μ.			Coefficient de compressibilité cubique.	Coefficient d'élasticité $\left(\frac{1}{\alpha}\right)$.		
	Première méthode.	Seconde méthode.	Moyennes.		Première méthode.	Seconde méthode.	Moyennes
Verre	0,2451	»	0,2451	0,000002197	6775	»	6775
Cristal	0,2499	»	0,2499	0,000002405	6242	»	6242
Acier..........	0,2694	0,2679	0,2686	0,000000680	20333	20457	20395
Cuivre	0,3288	0,3252	0,3270	0,000000857	11979	12312	12145
Laiton	0,3305	0,3236	0,3275	0,000000953	10680	11022	10851
Métal Delta....	0,3333	0,3468	0,3399	0,000001021	12054	11331	11697
Plomb	0,4252	0,4313	0,4282	0,000002761	1626	1493	1556

DÉTERMINATION DIRECTE DES COEFFICIENTS DE COMPRESSIBILITÉ. NOUVELLE VÉRIFICATION DES FORMULES (1889).

La méthode consiste à mesurer le raccourcissement que subit un long cylindre comprimé de toutes parts dans un liquide; on a ainsi le tiers du coefficient cherché; on ne fait donc usage d'aucune formule.

La mesure exacte de ce raccourcissement est aussi difficile que le prin-

Fig. 20.



cipe de la méthode est simple. La *fig.* 20 est la coupe verticale de l'appareil construit pour ces recherches.

Le cylindre étudié TT, renfermé dans un épais cylindre d'acier LL, y reçoit la pression transmise par l'eau arrivant en K. La mesure du rac-

courcissement est obtenue ici encore par une méthode de contacts électriques; c'est entre la pièce A fixée au bout du cylindre et l'extrémité d'un petit piston plongeur DD que le contact a lieu; ce piston est rendu étanche par un liquide visqueux renfermé dans la cavité BB (comme dans le petit piston de mon manomètre). Pendant la compression, le contact est rompu; on le rétablit d'abord en entraînant le petit piston au moyen d'une pièce creuse formant vis dont l'écrou est CC; c'est ensuite un second contact qu'on voit en D′, qui permet de mesurer de même, au moyen d'une vis micrométrique (qui dans ces conditions ne subit aucun effort de la part de la pression), le déplacement du petit cylindre. Un microscope qu'on voit en S permet de mesurer, sur un micromètre M, le déplacement d'une tige O solidaire de la face intérieure de l'écrou NN, contre lequel est maintenue, au moyen d'un ressort, la seconde extrémité du cylindre étudié; on rend ainsi la mesure du raccourcissement de celui-ci indépendante de l'allongement subi sous l'effort de la pression par le cylindre LL, puisque le micromètre M et la vis micrométrique sont solidaires de la pièce PP.

Enfin un bain d'eau convenablement disposé assure la constance de la température.

Ces mesures, qui présentent du reste de sérieuses difficultés, ont été faites jusque sous la pression de 2000^{atm}.

Les nombres obtenus par cette méthode concordent, d'une façon très satisfaisante pour des déterminations aussi difficiles, avec ceux obtenus par les deux premières.

On peut considérer ce résultat comme une nouvelle vérification de la validité des formules.

Le Tableau qui suit résume les résultats obtenus :

Limites des pressions en atmosphères	Verre. Raccourcissement par atmosphère d'un tube de 1m en millièmes de millimètre.				Verre. Coefficient de compressibilité cubique.	Cristal. — Coefficient de compressibilité cubique.
	1re série.	2e série.	3e série.	Moy.		
Entre 1^{atm} et 500^{atm}.....	0,747	0,752	0,751	0,750	0,000002250	0,000002454
Entre 1 et 1000.....	0,743	0,751	0,746	0,746	0,000002248	0,000002424
Entre 1 et 1500.....	0,743	0,748	0,745	0,745	0,000002235	0,000002415
Entre 1 et 2000.....	0,741	0,748	0,743	0,743	0,000002229	0,000002406

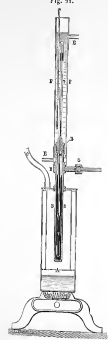
On voit que le coefficient de compressibilité cubique paraît décroître légèrement quand la pression augmente, quoique les variations soient de l'ordre des erreurs possibles.

VARIATIONS DU COEFFICIENT DE COMPRESSIBILITÉ DU VERRE ET DU CRISTAL AVEC LA TEMPÉRATURE (1890).

La méthode consiste à comparer les variations de volume intérieur par pression extérieure, d'un piézomètre T, aux diverses températures. J'ai opéré avec l'appareil *fig.* 21 entre 0° et 200° et jusqu'à 200^{atm}.

L'accroissement a été, pour le verre, de 2,8 pour 100 entre 0° et 100° et

Fig. 21.



de 3,1 pour 100 entre 100° et 200°. Pour le cristal, il est notablement plus fort : 4,1 pour 100 et 6,7 pour 100 entre les mêmes limites; le coefficient augmente donc avec la température. Ces variations sont tout à fait analogues à celles du coefficient de pression des thermomètres au voisinage de la pression normale, dont l'étude est due à M. Guillaume.

VALEURS DU COEFFICIENT DE POISSON DANS L'ÉCHELLE DES CORPS.

Le eoeffieient de Poisson (μ) (rapport de la eontraetion latérale à l'allongement pendant la traetion), ainsi qu'on le voit dans l'avant-dernier Tableau, varie d'un eorps à l'autre, eontrairement à l'une des opinions aeeréditée par des travaux antérieurs, d'après lesquels ee eoeffieient serait égal à 0,3 pour tous les solides, même pour le eaoutehoue, fait que, pour ee dernier eorps, Lord Kelvin avait déjà eonjeeturé devoir être inexaet.

Relativement au eaoutehoue j'avais montré (1884) par une expérienee irréfutable que la valeur de μ est foreément infiniment voisine de 0,5; eela résulte de ee fait qui peut paraître singulier que : *Malgré la valeur relativement énorme du coefficient d'allongement, la variation de volume du caoutchouc comprimé de toutes parts est du même ordre de grandeur que celle des métaux.*

Relativement au verre et au eristal, mon résultat est d'aeeord avee eelui auquel est arrivé M. Cornu, en appliquant à l'étude d'un prisme glaee de Saint-Gobain une méthode optique très élégante et totalement différente de eelles que j'ai suivies.

D'après les travaux de plusieurs géomètres, le eoeffieient μ pourrait varier de 0,25 à 0,50, limite théorique pour les liquides; cependant, d'après de Saint-Venant, on devrait avoir $\mu = 0,25$ pour tout vrai solide isotrope.

La question est de savoir ce qu'on entend par vrai solide; les résultats de l'avant-dernier Tableau montrent que la valeur de μ croît au fur et à mesure que les corps deviennent plus mous et plus susceptibles de déformations permanentes; dès lors, il paraît naturel de penser que la valeur de μ, théoriquement égal à 0,5 pour les liquides, va en décroissant pour les corps de plus en plus réfractaires aux déformations permanentes, c'est-à-dire de plus en plus élastiques. Le vrai solide, à ce point de vue, celui pour lequel μ serait égal à 0,25, serait donc celui qui est rigoureusement élastique, condition à laquelle il faut joindre celle d'isotropie.

La valeur de μ doit du reste varier pour un même eorps avee son état physique. Pour le verre chauffé, de plus en plus pâteux, elle augmenterait jusqu'à ee qu'elle aequière la valeur 0,5 à l'état de fusion.

COMPRESSIBILITÉ DU MERCURE (1889).

La eompressibilité du mereure, beaucoup plus faible que eelle des autres liquides, offre un intérêt partieulier; une fois eonnue, elle peut servir à corriger la eompressibilité apparente des autres fluides, de même que le eoeffieient de dilatation de ee même eorps sert à eorriger la dilatation apparente des liquides de la dilatation du verre.

Les nombres trouvés jusqu'iei pour le eoeffieient du mereure varient du simple au double, de 0,00000187 à 0,0000036; pour déterminer ee eoeffieient, il faut eonnaître eelui de son enveloppe; or les cylindres de verre et de eristal qui m'avaient servi à déterminer le eoeffieient de ees deux eorps étaient préeisément ehargés de mereure, il ne me restait done qu'à déterminer la eompressibilité apparente de ee eorps dans les eylindres en question. C'est ee que j'ai fait au moyen de l'appareil représenté eidessus (*fig.* 20).

Les résultats eoneordants fournis par quatre eylindres de eristal ont donné 0,0000039 33, et trois eylindres de verre ont eonduit au nombre 0,0000039 04; moyenne 0,0000039 18.

On pourra done faire la eorreetion des enveloppes en adoptant pour eoeffieient du mereure 0,0000039.

TRAVAUX DIVERS.

Recherches sur la pression intérieure dans les fluides. — Pressions intérieures négatives (1894).

Des résultats de mes reeherehes sur les fluides et des formules de la Thermodynamique, j'ai déduit les lois que suit une fonetion qu'on peut appeler *pression intérieure;* on la eonsidère eomme résultant des forees qui s'exereent entre les moléeules, et, par suite, eomme tendant à diminuer le volume ainsi que le ferait une pression extérieure, ee qui suppose les forees intermoléeulaires attraetives; j'ai été eonduit à ee résultat que, pour une réduetion suffisante de volume, la pression intérieure devient négative; voiei les lois auxquelles j'arrive :

1° *La pression intérieure varie extrêmement peu, pour un volume donné, avee la pression ou la température; elle serait rigoureusement*

fonction du volume seul, si le coefficient de pression ne dépendait lui-même rigoureusement que de ce volume.

2° *D'abord sensiblement nulle pour les volumes considérables (gaz parfaits), la pression intérieure croît quand le volume diminue, passe par un maximum, décroît, s'annule et prend des valeurs négatives de plus en plus considérables.*

Ce fait est susceptible d'une démonstration expérimentale dont je n'ai pu m'occuper jusqu'ici; sous les pressions intérieures négatives, le fluide doit s'échauffer par détente adiabatique sans travail extérieur.

3° *Au moment où la pression intérieure s'annule avant de devenir négative, le coefficient de dilatation sous volume constant, qui passe aussi par un maximum, reprend la valeur qu'il a quand le gaz est sensiblement parfait, et, par suite, la pression intérieure nulle aussi.*

Dans les limites expérimentales de mes recherches l'évolution de ces lois n'est complète que pour l'hydrogène; pour ce gaz, la pression intérieure prend sa valeur maxima (16^{atm}) quand la pression à zéro est d'à peu près 400^{atm}; elle s'annule vers 750^{atm}, à la même température, et devient égale à 58^{atm} sous une pression extérieure de 2800^{atm}. Pour les autres gaz, le maximum est atteint et dépassé pour l'azote (520^{atm}), l'oxygène (1300^{atm}) et l'air (490^{atm}), mais il est à peine atteint pour l'acide carbonique sous la pression de 1000^{atm} à zéro, et la pression intérieure est déjà de près de 3000^{atm}.

On remarquera que le maximum de la pression intérieure est incomparablement plus faible pour l'hydrogène que pour tous les autres gaz; il paraît croître avec la complication moléculaire qui, du reste, caractérise généralement les fluides qu'il est le plus difficile de rapprocher de l'état parfait. *On voit que sous ce rapport, comme sous bien d'autres, l'hydrogène occupe une place absolument à part entre tous les fluides.*

Application à la relation entre le volume, la pression et la température. — J'ai appliqué la pression intérieure à cette relation, en substituant une expression qui en représente les valeurs numériques à la place du terme, dit généralement *pression interne*, dans les formules de Van der Waals, de Clausius, de Sarrau et de plusieurs autres savants.

J'ai été conduit aussi à substituer au terme dit *co-volume*, qui dans ces diverses formules est constant, un co-volume variable en fonction du volume et tendant vers une limite quand le volume décroît indéfiniment. Jusqu'ici, je n'ai calculé les coefficients de la formule ainsi obtenue que pour l'hydrogène, et je suis arrivé ainsi à bien représenter les données expérimentales dans toute l'étendue de pression et de température qu'elles comportent.

Je rappellerai que, déjà antérieurement, j'avais déduit de mes premiers premiers réseaux (1883) une relation qui contient celle de Van der Waals comme cas particulier, mais en supposant le coefficient de pression rigoureusement fonction du volume seul.

Sur le viriel des forces intérieures (1895).

J'ai étudié, au moyen de mes données expérimentales, les lois que suit une fonction, dite *viriel* des forces intérieures; ces lois, aux valeurs numériques près, rappellent celles de la pression intérieure; *en particulier elles conduisent aussi à la notion des forces intérieures négatives;* la discussion comparée de ces deux fonctions m'a conduit à l'examen de difficultés que comporte une hypothèse relative, l'expression du travail intermoléculaire, dans le cas où le volume des molécules et l'amplitude de mouvements stationnaires sont très petits relativement aux distances intermoléculaires. Il est impossible de résumer ces considérations sans le secours des formules mathématiques.

Recherches sur les lois que suivent, aux diverses températures et aux diverses pressions, les chaleurs spécifiques des fluides et leur rapport (1895).

Les résultats expérimentaux de mes recherches permettent de calculer, au moyen des relations de la Thermodynamique, l'une des deux chaleurs spécifiques dans les conditions où l'autre est connue; malheureusement les données relatives aux chaleurs spécifiques sous diverses pressions sont fort rares; j'ai fait usage de chaleurs spécifiques sous volume constant déterminées par M. Joly (de Dublin) qui a étudié notamment l'acide carbonique jusque vers 100^{atm}; je suis arrivé aux conclusions suivantes :

Pour une densité constante (0,124) *la chaleur spécifique* C *sous pression constante de l'acide carbonique, lorsque la pression croît, diminue plus vite que la chaleur à volume constant c, par suite leur rapport* γ *décroît.*

Dans les limites examinées, à température constante, γ *croît rapidement avec la pression* (*de* 1,705 *à* 4,633 *à* 50° *entre* 50^{atm} *et* 100^{atm}).

Sous pression constante, γ *décroît assez rapidement quand la température croît.*

Les valeurs des coefficients de pression et de compressibilité que j'ai données permettent de prévoir *qu'au delà de* 100^{atm} γ *doit passer par un*

maximum puis décroître régulièrement, et que ces variations doivent diminuer, la température s'élevant, et tendre à disparaître, ainsi que le confirment du reste les résultats obtenus avec les gaz plus rapprochés de l'état parfait comme l'air et l'hydrogène.

L'ensemble de ces résultats se trouve confirmé par les recherches récentes de M. Lussana, relatives aux chaleurs spécifiques à pression constante; il est d'accord aussi avec les résultats obtenus par M. Witkowski qui sont relatifs à l'air atmosphérique aux basses températures.

J'ai également montré que, dans certaines conditions où le rapport (γ) des deux chaleurs spécifiques ne subit plus que des variations extrêmement faibles, on peut, dans des limites encore assez étendues et en considérant des valeurs moyennes, représenter la détente adiabatique des fluides très comprimés par une relation analogue à celle de Laplace, dans laquelle au lieu du volume il faut prendre ce volume diminué du coefficient angulaire moyen des isothermes dans les limites considérées.

Enfin, j'ai montré par quelques exemples le parti qu'on peut tirer de l'introduction de ce coefficient angulaire, dont j'ai donné des tableaux pour les différents fluides, dans les formules de la Thermodynamique.

Vérification d'ensemble de la loi des états correspondants de Van der Waals; méthode de déformation et superposition des réseaux (1896).

Les vérifications partielles de cette loi n'ont conduit jusqu'ici à rien de général et de décisif; pour arriver à une vérification d'ensemble, j'interpréte d'abord ainsi la loi des états correspondants :

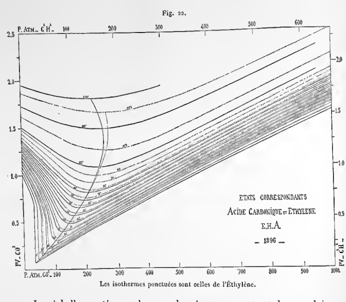
Si les réseaux d'isothermes de deux fluides quelconques ont été construits à une même échelle, les valeurs numériques des volumes et des pressions étant estimées en prenant pour unités la pression et le volume critiques, les deux réseaux devront pouvoir coïncider; leur superposition devra présenter, quant à l'ordre et à la forme des isothermes, l'apparence d'un réseau fourni par une substance unique.

Par suite, étant donnés les réseaux de deux substances tracés à des échelles quelconques et rapportés à des unités quelconques, comme un changement d'unité revient à un changement d'échelle sur les axes de coordonnées, on devra toujours pouvoir rendre l'un de ces réseaux semblable à l'autre par une extension ou une contraction suivant l'un des axes; il suffira alors d'agrandir ou de diminuer ce réseau en le conservant semblable à lui-même pour que sa coïncidence avec l'autre puisse avoir lieu.

Les essais de coïncidence ont été faits avec de très petits réseaux transparents sur verre (de $0^m,01$ à $0^m,02$ de côté), réductions photographiques de tracés graphiques d'une grandeur convenable.

La méthode consistait à projeter l'un de ces clichés sur l'autre en même temps qu'on produisait l'équivalent de sa contraction suivant un axe par sa rotation autour de l'autre et qu'on faisait varier les dimensions de sa projection sur le premier cliché en réglant leurs distances à l'objectif de projection; on apprécie la coïncidence au moyen d'un oculaire convenablement disposé. Ces opérations se font sans difficulté au moyen de dispositifs assez simples montés sur un banc d'optique.

Fig. 22.



Les isothermes ponctuées sont celles de l'Éthylène.

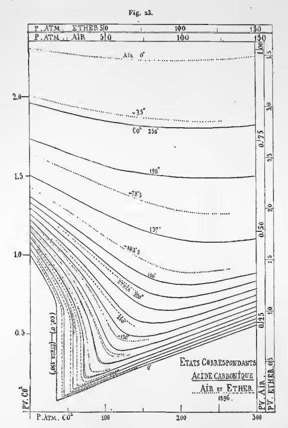
Les échelles portées par les axes des réseaux permettent de reproduire ensuite exactement par un graphique l'ensemble de la superposition.

Malheureusement, les données numériques nécessaires pour ces expériences sont peu nombreuses; parmi les réseaux que j'ai construits, ceux de l'acide carbonique et de l'éthylène seulement sont tracés dans des régions correspondantes; d'autre part, l'intérêt qu'il présente est considérable parce qu'ils renferment la région du point critique.

La *fig.* 22 montre le résultat auquel je suis arrivé avec ces deux gaz : *l'ensemble est réellement celui d'un réseau unique.*

La *fig.* 23 montre le résultat d'essais analogues pour comparer au réseau de l'acide carbonique, des isothermes relatives à l'éther (de 150°

Fig. 23.



à 280°) dues à MM. W. Ramsay et S. Young et des isothermes relatives à l'air (de 0° à − 150°) dues à M. Witkowski. Malheureusement les limites de pressions de ces isothermes sont beaucoup trop restreintes, comme on le

voit, ce qui est d'autant plus regrettable que la différence considérable des températures critiques (de $-140°,7$ à $195°$) rendait le cas particulièrement intéressant. On voit que la coïncidence des parties communes aux trois réseaux est satisfaisante sans être cependant aussi remarquable que celle de la figure précédente.

Détermination des points critiques par la superposition des réseaux.

Pendant la superposition, les points critiques doivent coïncider, ce qui fournit de suite une méthode pour déterminer les éléments de ceux-ci en fonction de ceux relatifs à l'acide carbonique. La correspondance des échelles portées par les axes des réseaux fournit les éléments nécessaires aux calculs. J'ai trouvé ainsi pour les trois corps comparés à l'acide carbonique :

	Acide carbonique.	Éthylène.	Éther.	Air.
Température critique.........	31°,35	8°,8	195°	−140°,7
Pression critique............	72atm,9	48atm,5	36atm,5	35atm,9
Densité critique..............	0,464	0,212	0,253	0,344

Démonstration, par la superposition des réseaux, d'un théorème contenant celui de M. Sydney Young comme cas particulier.

En appliquant, au fait de la superposition des réseaux, des considérations géométriques très simples j'ai été conduit au théorème suivant : *Pour des points correspondants quelconques, le rapport du produit* (PV) *de la pression par le volume à la température absolue, est le même pour tous les corps.*

M. S. Young était arrivé par des considérations toutes différentes à une relation analogue, mais relative seulement à l'état de saturation.

Il sera important de généraliser ces faits dès que la Science possédera les données numériques nécessaires; il est peut-être prudent de faire des réserves en vue d'anomalies possibles; dans tous les cas, que la loi des états correspondants soit absolument générale ou qu'elle ait lieu seulement par groupes, elle n'en reste pas moins l'une des plus importantes de la Physique moléculaire.

Solidification des liquides par la pression (1887 et 1893).

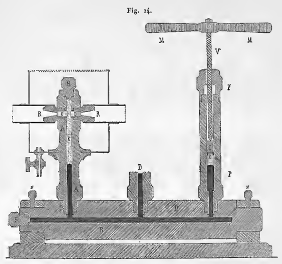
Le bichlorure de carbone, inconnu auparavant à l'état solide, est le premier liquide que j'ai solidifié par la pression.

Pour répéter, dans les cours, cette expérience qui peut être facilement

projetée sur un écran, il est avantageux de prendre un liquide, exigeant à la température ordinaire une pression peu élevée; la benzine pure réussit très facilement (belles fougères); la *fig.* 24 montre une coupe de l'appareil que j'ai fait construire pour ces expériences.

Le liquide à solidifier est renfermé dans une pièce A munie de deux regards RR, identiques à ceux que porte l'appareil en croix (*fig.* 7); il forme entre ces deux regards une couche de quelques millimètres seulement; il repose sur une colonne de mercure, qui lui transmet la pression

Fig. 24.



produite au moyen du dispositif PP′ qui est à droite et qui revient à celui qu'on voit fixé à la partie supérieure de la pièce frettée (*fig.* 5).

On peut, soit suivre le phénomène dans une lunette à travers l'un des regards en plaçant une lumière devant l'autre, soit le projeter par les moyens ordinaires.

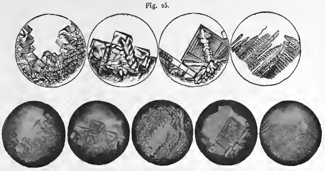
La pièce A est enveloppée par un manchon destiné à l'obtention de la température à laquelle on veut opérer.

La solidification a lieu, en général, sous forme de cristaux; quand ceux-ci sont produits, on les fait disparaître et reparaître à volonté en serrant ou desserrant les vis V au moyen du double bras M.

Conformément à la théorie (formule de Lord Kelvin) la pression de solidification croît avec la température; pour le chlorure de carbone, elle varie depuis 210^{atm} jusqu'à 1160^{atm}, quand la température passe de $-19°,5$ à $+19°,5$.

Suivant les conditions de leur formation, les cristaux d'un même corps prennent des formes différentes, mais qui m'ont toujours paru jusqu'ici se rapporter au même système. J'ai photographié dans la lumière électrique un certain nombre de ces cristallisations; la *fig.* 25, qui est relative au bichlorure de carbone, montre divers cas qui paraissent bien appartenir tous au système cubique, on y distingue des cubes, des octaèdres, des cubo-octaèdres.

Fig. 25.



Le quadrillé de la simili-photogravure n'a pu reproduire nettement les arêtes des cristaux très nettes sur les photographies et que le graveur a parfaitement pu saisir.

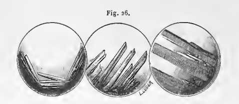
Les figures de la rangée inférieure sont la reproduction en photogravure des clichés en vraie grandeur, mais sur ces clichés les cristaux sont grossis un peu moins de cinq fois en diamètre. Le dernier cas à droite montre des cristaux fondant et se disloquant pendant la décompression.

La *fig.* 25 est relative à l'eau; la solidification (corps plus dense à l'état liquide qu'à l'état solide) est obtenue en décomprimant ce corps maintenu liquide par la pression un peu au-dessous de zéro.

Ces cristaux d'eau sont assez difficiles à obtenir; il est également plus difficile de distinguer ici le système cristallin, malgré la netteté des aiguilles; celles de gauche forment comme un demi-hexagone qui paraît simplement provenir de l'accolement des troncatures (ou des bases) qu'on voit au milieu; les aiguilles qu'on voit à droite comme feuilletées se sont souvent produites avec ce liquide.

Enfin, quand les cristaux fondent et se disloquent, on les voit tomber dans le premier cas (chlorure de carbone par exemple) et remonter au sein

Fig. 26.



du liquide, dans le cas de l'eau; on vérifie donc ainsi de la façon la plus nette toutes les circonstances prévues par la théorie.

Méthode pour déterminer la densité des gaz liquéfiés et de leur vapeur saturée. Éléments du point critique de l'acide carbonique (1892).

Ces expériences ont eu surtout pour but de compléter le réseau de l'acide carbonique, en y traçant la courbe de liquéfaction; je voulais compléter de même le réseau de l'éthylène, je n'ai pu le faire jusqu'ici.

La méthode que j'ai adoptée, dans le but d'éliminer quelques causes d'erreurs assez graves inhérentes aux méthodes généralement suivies, consiste en ceci : liquéfier partiellement un gaz et déterminer le volume du liquide et de la vapeur, puis, la température restant rigoureusement constante (et par suite la pression si le gaz est bien pur), liquéfier une nouvelle quantité du fluide et déterminer les nouveaux volumes de liquide et de vapeur. J'établis alors entre le poids du fluide, qui est connu, les quatre volumes qu'on vient de déterminer et les densités du liquide et de la vapeur saturée, deux relations desquelles on tire la valeur des deux densités cherchées.

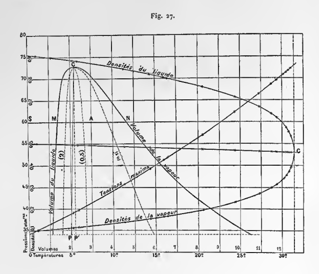
Dans ces expériences, j'ai pu approcher de la température critique beaucoup plus près qu'on l'avait fait jusqu'alors (0°,25) ce qui m'a permis de montrer que, contrairement à une opinion émise, les deux branches de la courbe des densités se raccordent parfaitement au point critique.

La courbe de liquéfaction étant ainsi construite, on en déduit de suite les éléments du point critique de l'acide carbonique qui sont :

Pression critique..........................	$72^{atm},9$
Température critique......................	31°35
Densité critique...........................	0,464 (rapportée à l'eau).

La *fig.* 27 montre la courbe des densités de vapeur et du liquide (températures en abscisses et densités en ordonnées) et celle des tensions maxima (températures en abscisses et tensions maxima en ordonnées).

Fig. 27.



Courbes de rapport constant des volumes de liquide et de vapeur.

On voit dans la même figure une série de courbes ponctuées (volumes en abscisses, et pressions en ordonnées) comprises dans la courbe de liquéfaction et aboutissant au point critique C. Ce sont les lieux des points pour lesquels les volumes de liquide et de vapeur sont dans un rapport donné. La discussion des propriétés de ces courbes m'a conduit à quelques résultats intéressants; en particulier, le lieu des points d'égal volume est une ligne sensiblement droite et presque normale à l'axe des volumes; elle le serait rigoureusement si le diamètre de la courbe des densités (qui est rectiligne ainsi que l'avaient déjà remarqué MM. Cailletet et Mathias) était parallèle à l'axe des températures.

Je laisse de côté l'examen de quelques propriétés de ces courbes qui nécessite la discussion des formules.

Sur le volume atomique de l'oxygène et de l'hydrogène (1885-1886).

Au sujet d'idées émises par Dumas relativement au volume atomique de l'oxygène, qu'il conjecturait devoir être égal à ceux du soufre de sélénium et du tellure, j'ai cherché à obtenir ce gaz sous la plus grande densité possible; dans des expériences spécialement disposées dans ce but j'ai réduit l'oxygène à la température ordinaire et sous une pression d'environ 4000^{atm} à un volume correspondant à une densité de 1,25; quelque temps après Wroblewski arrivait à une densité à peu près égale (1,24) par le froid seulement (le coefficient angulaire des isothermes de l'oxygène que j'ai construites depuis jusqu'à 3000^{atm} fait prévoir une densité limite beaucoup plus forte).

La densité égale à l'unité qui vérifierait la prévision de Dumas est donc de beaucoup dépassée; si l'on tient compte de ce que le soufre, le sélénium et le tellure qui sont solides ne doivent plus être susceptibles d'un accroissement notable de densité, cette prévision ne paraît donc point se vérifier; mais il pourrait se faire que le volume atomique de l'oxygène, qui du reste occupe évidemment une place à part dans la famille, soit seulement dans un rapport simple avec celui des trois autres corps; et de fait la courbe des périodes de Lothar Meyer, sous sa forme la plus acceptable, indiquerait plutôt pour l'oxygène un volume atomique moitié.

Une remarque analogue pourrait peut-être être faite pour le fluor, relativement aux autres corps de sa famille.

Des considérations analogues appliquées à l'hydrogène, tendraient à placer le sommet de l'ordonnée figurant son volume atomique, dans le prolongement de la courbe passant par les points correspondants du lithium, du sodium et du potassium, ce qui permettrait d'admettre entre l'hydrogène et ces corps une période analogue à celles qui viennent ensuite, mais dans laquelle, il est vrai, ne viendrait se placer aucun corps connu.

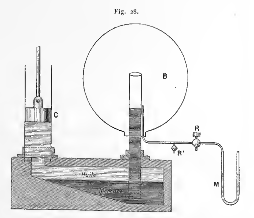
Les expériences dont je viens de parler ont donné lieu à un curieux accident qui a limité la pression que j'ai pu atteindre. La culasse du cylindre d'acier dans lequel je comprimais et qui avait 0^{m},08 d'épaisseur a laissé tout à coup échapper le mercure contenu dans l'appareil, comme pulvérisé et sous la forme d'un jet de vapeur blanchâtre, frappant le socle de l'appareil et rebondissant à plus de 1^{m} dans tous les sens, avec un sifflement analogue à celui d'un jet de vapeur s'échappant d'une chaudière à haute pression. La section de cette culasse polie autour ne présente point

de défaut à la loupe, et elle est restée parfaitement étanche pour la solution de glycérine qui me servait à transmettre la pression au mercure; sous ce rapport et en général pour tous les joints, le mercure est d'une subtilité à laquelle n'est comparable celle d'aucun autre liquide.

Méthode pour la détermination du rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz (1873).

J'ai voulu, en suivant cette méthode, éviter les causes d'erreurs inhérentes à celle de Clément et Desormes; elle consiste à réduire rapidement une masse limitée de gaz d'une fraction connue de son volume et à estimer la pression qui en résulte immédiatement après la compression. La difficulté était précisément la mesure instantanée de cette pression : je l'ai tournée au moyen de l'appareil dont la coupe est représentée ci-dessous (*fig.* 28).

Fig. 28.



Le gaz est renfermé dans le ballon B, il y est sous la pression atmosphérique par suite d'une communication convenablement établie par le robinet R' avec la source de gaz et l'atmosphère. Un piston C, reposant sur une couche d'huile qui repose elle-même sur une couche de mercure, maintient le niveau de ce mercure sur l'une des divisions d'un cylindre gradué qu'on voit s'élever jusqu'au centre du ballon. A un moment donné,

on ferme d'abord R' puis, par une compression brusque et réglée d'avance du piston C, on refoule le niveau du mercure jusque sur une autre division du cylindre, ce qui fait connaître la réduction de volume. Pour avoir la pression, un petit manomètre M, réglé d'avance à une pression peu différente de celle qu'on cherche, est mis en communication avec le ballon B, immédiatement après la compression, par l'ouverture d'un robinet R primitivement fermé. L'ouverture du robinet ne dure qu'un instant pendant lequel le manomètre tend à s'équilibrer avec le gaz comprimé avant qu'il ait eu le temps de commencer à se refroidir. On répète cette opération jusqu'à ce que le manomètre reste complètement immobile pendant l'ouverture du robinet; il donne alors la pression cherchée.

On a alors les données suffisantes pour calculer le rapport cherché; si le gaz peut être considéré comme suffisamment parfait, le calcul peut être fait de suite au moyen de la formule de détente adiabatique de Laplace, dont l'exposant est l'inconnue de la question.

Cette méthode a donné pour l'air 1,397, et pour l'acide carbonique 1,299.

D'autres travaux en cours d'exécution ne m'ont pas permis de pousser plus loin ces recherches, dont je ne regardais ces premiers résultats que comme préliminaires; j'avais même fait construire, pour les reprendre, un appareil définitif que le temps ne m'a pas permis d'utiliser.

Je rappellerai seulement en quelques mots les Notes suivantes :

Sur l'action entre l'oxygène et le mercure (1880-1881).

J'ai montré, à propos de mes recherches sur l'oxygène, que, contrairement à l'opinion admise, ce gaz et le mercure secs et purs sont sans action l'un sur l'autre, à la température ordinaire et même au delà, jusque sous des pressions considérables.

Même à 100° l'action est assez lente pour que j'aie pu opérer jusque vers 400^{atm}, dans des conditions moins bonnes il est vrai, mais encore tolérables.

Sur l'équation différentielle de la vitesse du son dans les gaz (1880).

On arrive à l'équation cherchée en introduisant immédiatement dans le calcul la formule de détente adiabatique de Laplace.

Le résultat est ainsi atteint beaucoup plus rapidement que par la marche qu'on suivait généralement dans les cours.

Sur les pyromètres à circulation d'eau (1883).

Dispositif permettant de repérer les températures élevées, d'après l'échauffement que subit un courant d'eau circulant avec une vitesse déterminée dans des spirales de cuivre mince convenablement disposées.

Réfractomètre différentiel disposé pour l'analyse des solutions, etc..... (1889).

Dans cet instrument, le titre des solutions est estimé d'après l'excès de leur indice de réfraction sur celui de l'eau; les lectures sont faites directement sur une très petite échelle photographique; j'ai appliqué ce réfractomètre au dosage d'un très grand nombre de solutions; et particulièrement au dosage des mélanges hydroalcooliques, avec une échelle spéciale donnant le titre à simple lecture.

M. Ferdinand Jean a fait de cet instrument une application à l'analyse des matières grasses, couramment utilisée aujourd'hui.

Instrument analogue au sextant, projetant les angles sur l'horizon (1885).

Dans cet instrument le jeu des miroirs est disposé de manière à ramener dans un même plan horizontal les deux points dont on détermine l'angle, en produisant la coïncidence comme dans un sextant; c'est donc un graphomètre.

Comme on se sert de l'instrument sans pied, en le tenant simplement à la main, il peut être employé dans les mêmes conditions que le sextant.

Sur les relations qui existent entre les coefficients des formules de Coulomb (magnétisme), de Laplace et d'Ampère (1892).

Examen d'un *postulatum* qu'on ne peut éviter quand on veut établir d'une façon purement théorique la relation existant entre ces coefficients, et des formes sous lesquelles se présente ce *postulatum* dans les différentes méthodes d'exposition employées. La formule de Laplace n'établit un lien entre celles de Coulomb et d'Ampère qu'à un facteur constant près que l'expérience seule peut déterminer.

Formules générales permettant d'écrire de suite pour chaque coefficient physique ou thermodynamique les différentes relations exprimant qu'il suit la loi des états correspondants (1897).

Jusque-là ces relations avaient été obtenues pour quelques coefficients seulement et au moyen d'artifices particuliers plus ou moins compliqués ou d'hypothèses plus ou moins acceptables; les relations, fort simples du reste, que j'ai déduites du fait de la superposition des réseaux et des propriétés fondamentales des fonctions homogènes permettent de résoudre immédiatement la question dans tous les cas, d'écrire la solution sous toutes les formes qu'elle comporte et de la ramener, s'il y a lieu, au cas où les substances comparées doivent être prises chacune avec leur poids moléculaire.

On retrouve ainsi immédiatement, comme cas particuliers, les lois énoncées par Van der Waals relativement aux coefficients de dilatation et de compressibilité, celles énoncées par Van der Waals et par M. Darzens relativement aux chaleurs latentes moléculaires, celles de M. S. Young relatives aux tensions de vapeurs, etc.

Les lois relatives aux coefficients de pression, aux pressions intérieures, aux coefficients angulaires des isothermes, à certaines variations des chaleurs spécifiques, à la différence des deux chaleurs spécifiques, etc., etc., peuvent s'écrire de suite; dans ce dernier cas en particulier la loi est d'une simplicité remarquable : *Pour des substances suivant la loi des états correspondants, la différence* (C — *c*) *des deux chaleurs spécifiques est la même en des points correspondants, si les chaleurs spécifiques sont rapportées aux poids moléculaires.*

Sur la compressibilité de l'air considéré comme mélange gazeux (1898).

Déjà, en 1880, j'avais eu l'occasion d'examiner ce que devient la loi du mélange des gaz sous des pressions plus considérables que celles obtenues jusqu'alors; j'étais arrivé à cette conclusion que : *Dans l'air, l'oxygène et l'azote paraissent se comprimer séparément comme s'ils étaient seuls, non à la pression qu'ils ont dans le mélange, mais à la pression du mélange même.*

Depuis, et à l'occasion de recherches relatives au même sujet dues à MM. Leduc et Sacerdote et à M. D. Berthelot, j'ai cru intéressant d'examiner ce que devient la loi en question pour l'air sous les pressions les plus élevées que j'avais pu atteindre. Les calculs ont été faits au moyen de l'isotherme relative à zéro.

J'arrive à cette conclusion que : *Jusqu'à 3000 atmosphères la somme des volumes qu'occuperaient séparément l'oxygène et l'azote sous une pression donnée est égale au volume occupé par l'air sous cette même pression.*

Ce résultat ne diffère que par l'énoncé de celui qui précède et le confirme jusqu'aux plus hautes pressions atteintes.

Quoique le degré d'approximation de ces vérifications soit de l'ordre que permet le degré d'exactitude des expériences, on ne saurait cependant conclure de là à une loi générale; nous sommes ici en effet dans le cas de gaz fort éloignés des conditions critiques; quand on approche de la région du point critique, les lois des phénomènes peuvent être plus compliqués.

Essai sur une nouvelle forme de l'équation des fluides (1899).

Dans un essai fait en 1894 j'étais arrivé, en adoptant pour pression intérieure une fonction déduite des principes de la Thermodynamique et dont je venais de faire l'étude, à une relation qui représentait d'une façon remarquable les isothermes que j'avais données pour l'hydrogène, mais j'avais été moins heureux en cherchant à représenter le réseau beaucoup plus compliqué de l'acide carbonique.

Comme la forme et le sens de la fonction représentant la pression intérieure dépendent de la forme générale d'abord adoptée pour la relation qu'on cherche, il m'a paru intéressant de chercher à représenter la pression intérieure par une autre fonction dont j'avais également étudié les propriétés et qui, si certaines hypothèses de la théorie étaient fondées, devrait être identique à la première.

Cette fonction, dès le début du calcul, paraît jouir de la propriété de faire disparaître le covolume de la forme générale primitivement adoptée, mais le résultat auquel on arrive finalement à la suite de calculs extrêmement longs et pénibles montre que le covolume reparaît sous une autre forme.

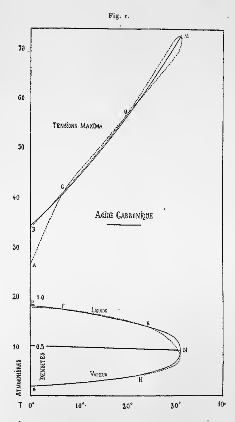
La relation obtenue ainsi, malheureusement un peu compliquée, reproduit tout l'ensemble du réseau de l'acide carbonique d'une façon satisfaisante si l'on tient compte de l'étendue du réseau (de zéro à 260° et jusqu'à 1000 atmosphères).

Application de la relation précédemment trouvée, au cas de l'état de saturation (1899).

La représentation de la courbe de saturation présente ici d'autant plus de difficultés qu'il s'agit de la tirer d'une relation assujettie à représenter en outre tout un réseau d'une étendue considérable.

Pour chaque couple de valeurs de volumes de liquide et de vapeur saturée correspondant aux diverses températures, la formule doit donner

Fig. 1.



la même pression (tension maxima) quand on y fait le volume égal, soit à celui du liquide, soit à celui de la vapeur; l'examen des résultats numériques montre facilement que la plus petite différence sur la valeur du

volume entraîne une erreur très considérable pour la valeur correspondante de la tension maxima.

L'ensemble des écarts se voit de suite sur la figure ci-contre, dans laquelle les courbes expérimentales sont figurées par un trait continu et les résultats calculés par des courbes ponctuées; on remarquera en particulier que, conformément à ce qui vient d'être dit, l'écart de volume peu considérable que l'on voit traduit de E en F, sur la courbe des densités, entraîne une différence énorme en AB sur les valeurs de la tension maxima. On remarquera aussi que, cependant, les courbes de densité sont presque superposées dans une partie notable de leur étendue.

Lois des chaleurs spécifiques des fluides (1900).

J'ai indiqué plus haut quelques recherches relatives aux chaleurs spécifiques des fluides; ces recherches, comme toutes celles entreprises jusqu'alors, n'englobent point la région critique, la plus intéressante mais aussi de beaucoup la plus difficile à aborder. Depuis, j'ai entrepris de reprendre la question dans toute son étendue, c'est-à-dire de constituer un réseau des chaleurs spécifiques des fluides comprenant la région critique, et donnant l'ensemble des lois générales.

Les formules de la Thermodynamique permettent de calculer, en suivant une isotherme, les variations de chacune des chaleurs spécifiques, et par suite d'obtenir leur valeur en chaque point si elle est connue en un point quelconque de cette même isotherme.

J'ai fait ces calculs pour la chaleur spécifique sous pression constante de l'acide carbonique; dans la figure ci-contre, qui en traduit les résultats, j'ai dû, pour des raisons typographiques évidentes, limiter la pression à 200 atmosphères et les températures à 100°, mais je possède les résultats et les graphiques complets dans toute l'étendue du réseau.

Les courbes tracées ne donnent point directement les chaleurs spécifiques : ce sont des isothermes, telles que l'aire comprise entre l'une d'elles, l'axe des abscisses (axe des pressions) et une ordonnée initiale arbitrairement choisie représente la variation de la chaleur spécifique sur l'isotherme quand on fait varier la pression. La partie inférieure est, pour les températures inférieures à la température critique, relative à l'état gazeux, et l'autre partie relative à l'état liquide; les isothermes dans ces conditions présentent une discontinuité (de A en A', de B en B', ...) correspondant au changement d'état; les aires négatives de la partie inférieure doivent être changées de signe et considérées par conséquent comme positives.



Fig. 2.

De la simple inspection des diagrammes résultent immédiatement les lois suivantes :

1° *Pour des températures supérieures à la température critique, la chaleur spécifique sous pression constante, pour une température donnée, augmente avec la pression, d'abord rapidement, puis moins rapidement; elle acquiert une valeur maxima sous la pression correspondant à l'intersection de l'isotherme avec l'axe des pressions, diminue ensuite d'abord rapidement, puis de moins en moins rapidement quand la pression continue à croître.*

2° *La pression pour laquelle la chaleur spécifique à pression constante est maxima croît continuellement avec la température.*

3° *Pour les températures inférieures à la température critique, la chaleur spécifique sous pression constante (pour une température donnée) commence par croître avec la pression jusqu'à la tension maxima, subit alors une variation brusque avec le changement d'état, puis décroît indéfiniment et de moins en moins rapidement.*

4° *Les valeurs des maxima sont d'autant plus grandes qu'on se rapproche davantage de la pression critique, pour laquelle elles paraissent devenir infinies.*

5° *Pour l'état gazeux les variations de la chaleur spécifique sous pression constante décroissent indéfiniment quand la température croît et finissent par devenir extrêmement petites.*

6° *Pour une température quelconque, à partir d'une certaine pression, ces variations diminuent aussi indéfiniment et finissent par devenir très petites.*

J'ai donné la formule qui servira à calculer les variations brusques correspondant au changement d'état; ces calculs ne sont point encore terminés. Il me restera encore à compléter le calcul des valeurs absolues de ces chaleurs spécifiques et à faire le travail analogue pour les chaleurs spécifiques sous volume constant.

Presque tous les calculs ont été faits graphiquement; les changements de variables et surtout les changements continuels d'échelle nécessités par les régions contenant de grandes variations et des courbes asymptotiques rendent extrêmement longue et pénible la construction des graphiques, dont plusieurs sont du reste fort compliqués. Ces recherches, qui m'ont déjà coûté plus de deux ans de travail, sont loin d'être terminées; j'espère cependant qu'une partie notable des résultats pourra être publiée dans le courant de la présente année.

BIBLIOGRAPHIE.

1869.

De l'influence de la température sur les écarts de la loi de Mariotte. *C. R.*, t. LXVIII, p. 1170.

1870.

Sur la compressibilité du gaz (et les actions intermoléculaires). *C. R.*, t. LXXI, p. 67.

1871.

Sur la dilatation et la compressibilité des gaz. *C. R.*, t. LXXIII, p. 183.

1872.

Sur la compressibilité de l'hydrogène et de l'air à des températures élevées. *C. R.*, t. LXXV, p. 479.

Sur la dilatation des gaz humides. *C. R.*, t. LXXIV, p. 1299.

1873.

Détermination du rapport des deux chaleurs spécifiques, par la compression d'une masse limitée de gaz. *C. R.*, t. LXXVII, p. 1325.

Compressibilité de l'air et de l'hydrogène à des températures élevées. *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVIII.

Dilatation et compressibilité des gaz à diverses températures. *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX.

1876.

Recherches sur l'élasticité de l'air sous de faibles pressions. *C. R.*, t. LXXXII, p. 914.

Mémoire sur le même sujet. *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VIII.

1877.

Recherches sur la compressibilité des liquides. *C. R.*, t. LXXXV, p. 27.

Suite du même sujet. *C. R.*, t. LXXXV, p. 139.

Mémoire sur le même sujet. *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XI.

1878.

Sur la compressibilité des gaz à des pressions élevées. *C. R.*, t. LXXXVII, p. 432. (Expériences préliminaires du fort Saint-Just.)

1879.

Expériences du puits Verpilleux. *C. R.*, t. LXXXVIII, p. 336.

Sur la compressibilité des gaz (gaz divers) à des pressions élevées. *C. R.*, t. LXXXIX, p. 439.

1880.

Sur la déformation des tubes de verre sous de fortes pressions. *C. R.*, t. XC, p. 863.

Influence de la température sur la compressibilité des gaz sous de fortes pressions. *C. R.*, t. XC, p. 994.

Sur la dilatation et la compressibilité des gaz sous de fortes pressions. *C. R.*, t. XCI, p. 428.

Sur la compressibilité de l'oxygène, et l'action de ce gaz sur le mercure dans les expériences où ces corps sont mis en contact. *C. R.*, t. XCI, p. 812.

Sur l'équation différentielle de la vitesse du son. *Journal de Physique*, 1880, p. 57.

1881.

Sur la compressibilité de l'acide carbonique et de l'air sous faible pression et température élevée. *C. R.*, t. XCIII, p. 306.

Note sur l'action de l'oxygène sur le mercure (à la température ordinaire). *C. R.*, t. XCIII, p. 308.

Mémoire sur la compressibilité des gaz aux fortes pressions. Influence de la température, etc. *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXII.

1882.

Sur la relation $\varphi(pvt) = 0$ relative aux gaz et sur la loi de dilatation du corps sous volume constant. *C. R.*, t. XCIV, p. 847.

Sur l'élasticité des gaz raréfiés. *C. R.*, t. XCV, p. 281.

Sur les expériences faites pour déterminer la compressibilité du gaz azote. *C. R.*, t. XCV, p. 638.

1883.

Sur les pyromètres à circulation d'eau. *C. R.*, t. XCVII, p. 1053.

Sujets relatifs à l'étude du gaz. *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVIII.

Mémoire sur la compressibilité de l'air et de l'acide carbonique de 1^{atm} à 8^{atm} et de 10° à 300°. *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVIII.

Mémoire sur la compressibilité de l'air, de l'hydrogène et de l'acide carbonique raréfiés. *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVIII.

Sur une forme nouvelle de la fonction $\varphi(pvt) = 0$. *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVIII.

1884.

Sur la valeur du coefficient de Poisson relative au caoutchouc. *C. R.*, t. XCIX, p. 130.

Méthode pour le dosage de l'extrait sec du vin. *C. R.*, t. XCIX, p. 195.

Résultats pour servir aux calculs des manomètres à gaz. *C. R.*, t. XCIX, p. 1017. (Expériences de Fourvière.)

Note relative à une erreur de transcription de la précédente Communication. *C. R.*, t. XCIX, p. 1153.

1885.

Sur un instrument analogue au sextant, permettant de prendre directement les angles projetés sur l'horizon. *C. R.*, t. C, p. 1120.

Sur la densité limite et le volume atomique des gaz et, en particulier, de l'hydrogène et de l'oxygène. *C. R.*, t. C, p. 633.

Sur la détermination du rapport $\frac{C}{c}$. *Journal de Physique*, 1885, p. 174.

1886.

Sur le volume atomique de l'oxygène. *C. R.*, t. CII, p. 1100.

Sur la mesure des très fortes pressions et la compressibilité des liquides. *C. R.*, t. CIII, p. 429.

1887.

Dilatation et compressibilité de l'eau et déplacement du maximum de densité par la pression. *C. R.*, t. CIV, p. 1159.

Solidification des liquides par la pression. *C. R.*, t. CV, p. 165.

Sur la dilation des liquides comprimés et, en particulier, de l'eau. *C. R.*, t. CV, p. 1121.

1888.

Vérification expérimentale des formules de Lamé et la valeur du coefficient de Poisson. *C. R.*, t. CVI, p. 479.

Compressibilité des gaz : oxygène, hydrogène, azote et air jusqu'à 3000^{atm}. *C. R.*, t. CVII, p. 522.

Recherches sur l'élasticité du cristal. *C. R.*, t. CVII, p. 618.

1889.

Compressibilité du mercure et élasticité du verre. *C. R.*, t. CVIII, p. 228.

Détermination directe, c'est-à-dire sans faire usage d'aucune formule de la compressibilité du verre du cristal et des métaux jusqu'à 2000^{atm}. *C. R.*, t. CVIII, p. 727.

Recherches sur l'élasticité des solides. *C. R.*, t. CVIII, p. 1199.

Sur l'analyse optique du corps gras (en collaboration avec M. Ferdinand Jean). *C. R.*, t. CIX, p. 616.

1890.

Variation de l'élasticité du verre et du cristal avec la température. *C. R.*, t. CX, p. 1246.

Nouvelle méthode pour l'étude de la compressibilité et de la dilatation des liquides et des gaz; résultats pour les gaz : oxygène, hydrogène, azote et air, jusqu'à 1000^{atm} et 200°. *C. R.*, t. CXI, p. 871.

1891.

Nouveau réseau d'isothermes de l'acide carbonique. *C. R.*, t. CXIII, p. 446.

Mémoire sur l'élasticité des solides et la compressibilité du mercure. *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXII.

Même sujet. *Séances de la Société française de Physique*, avril, p. 102.

1892.

Sur la détermination de la densité des gaz et de leur vapeur saturée, éléments du point critique de l'acide carbonique. *C. R.*, t. CXIV, p. 1093.

Questions relatives au même sujet. *C. R.*, t. CXIV, p. 1322.

Même sujet. *Journal de Physique*, 1892, p. 288.

Même sujet. *Séances de la Société française de Physique*, mai, p. 230.

Sur les lois de la compressibilité des liquides. *C. R.*, t. CXV, p. 638.

Sur les lois de dilatation des gaz sous pression constante. *C. R.*, t. CXV, p. 771.

Sur la comparaison des lois de dilatation des liquides et de celles des gaz et la forme des isothermes de ces corps. *C. R.*, t. CXV, p. 919.

Sur les lois de dilatation à volume constant des fluides, coefficients de pression (cas des gaz). *C. R.*, t. CXV, p. 1041.

Même sujet (cas des liquides). *C. R.*, t. CXV, p. 1238.

1893.

Dilatation et compressibilité de l'eau. *C. R.*, t. CXVI, p. 41.

Dilatation de l'eau sous pression constante et sous volume constant. *C. R.*, t. CXVI, p. 779.

Sur le déplacement de la température du maximum de densité de l'eau par la pression et le retour aux lois ordinaires sous l'influence de la pression et de la température. *C. R.*, t. CXVI, p. 946.

Même sujet. *Journal de Physique*, 1893, p. 449.

Même sujet. *Séances de la Société française de Physique*, mai, p. 145.

Sur la relation qui existe entre les coefficients des formules de Coulomb (magnétisme), de Laplace et d'Ampère. *C. R.*, t. CXVII, p. 86.

Suite du même sujet. *C. R.*, t. CXVII, p. 150.

Sur la cristallisation de l'eau par décompression au-dessous de zéro. *C. R.*, t. CXVII, p. 507.

Mémoires sur l'élasticité et la dilatation des fluides jusqu'aux très hautes pressions. *Annales de Chimie et de Physique*. 6e série.

Première partie. Méthodes expérimentales. T. XXIX, juin.

Mémoire sur les gaz. T. XXIX, juin.

Mémoire sur les liquides. T. XXIX, août.

Mémoire sur l'eau. T. XXIX, août.

1894.

Sur la pression intérieure dans les gaz. *C. R.*, t. CXVIII, p. 326.

Pressions intérieures dans les fluides et forme de la fonction $\varphi(pvt) = 0$. *C. R.*, t. CXVIII, p. 566.

Même sujet. *Journal de Physique*, 1894, p. 307.

Même sujet. *Séances de la Société française de Physique*, mars, p. 103.

1895.

Sur la pression intérieure et le viriel des forces intérieures dans les fluides. *C. R.*, t. CXX, p. 489. (Errata, p. 580.)

Même sujet. *Séances de la Société française de Physique*, mars, p. 62.

Sur les variations du rapport des chaleurs spécifiques des fluides. Acide carbonique. *C. R.*, t. CXXI, p. 863. (Errata, p. 968.)

Même sujet. Air, hydrogène. *C. R.*, t. CXXII, p. 66.

Sur les chaleurs spécifiques des gaz et les propriétés des isothermes. *C. R.*, t. CXXII, p. 120.

1896.

Sur les chaleurs spécifiques des gaz et les propriétés des isothermes. *Séances de la Société française de Physique*, janvier, p. 24.

Même sujet. *Journal de Physique*, t. V, p. 114.

Vérification d'ensemble de la loi des états correspondants de Van der Waals. *C. R.*, t. CXXIII, p. 30.

Suite du même sujet. Détermination des points critiques. *C. R.*, t. CXXIII, p. 83.

Même sujet. *Séances de la Société française de Physique*, juillet.

24168 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55.

1897.

Même sujet. *Journal de Physique*, t. VI, p. 15.
Relations exprimant que les divers coefficients de la Thermodynamique satisfont à la loi des états correspondants. *C. R.*, t. CXXIV, p. 547.
Même sujet. *Séances de la Société française de Physique*, mars, p. 18.

1898.

Même sujet. *Journal de Physique*, t. VII, p. 725.
Compressibilité de l'air considéré comme mélange gazeux. *C. R.*, t. CXXVII, p. 88.

1899.

Essai sur une forme nouvelle de la relation $\varphi(p, v, t) = 0$ relative aux fluides. *C. R.*, t. CXXVIII, p. 538.
Application de la relation précédente au cas de la saturation. *C. R.*, t. CXXVIII, p. 648.
Même sujet. *Journal de Physique*, t. VII, p. 353.
Même sujet. *Séances de la Société française de Physique*, p. 51.

1900.

Lois des chaleurs spécifiques des fluides. *C. R.*, t. CXXX, p. 1443.
Même sujet. *Journal de Physique*, t. IX, p. 417.
Même sujet. *Séances de la Société française de Physique*, p. 173.
Sur deux lieux, relatifs aux densités de liquide et de vapeur de l'acide carbonique à saturation. *C. R.*, t. CXXXI, p. 91.